

SÉRIE A, N° 3177
N° D'ORDRE : 4049.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean ROBIN

1^e THÈSE. — « Etude expérimentale, sous très hautes pressions, de la perturbation du spectre d'absorption visible et ultraviolet de l'oxygène, de l'oxyde azotique et des raies de résonance de certains métaux ».

2^e THÈSE. — Propositions données par la *Faculté*.

Soutenues le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS,
JACQUINOT
LENNUIER
VODAR

Président.

} *Examineurs*

SÉRIE A, N° 3177
N° D'ORDRE : 4049.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean ROBIN

1^e THÈSE. — « Etude expérimentale, sous très hautes pressions, de la perturbation du spectre d'absorption visible et ultraviolet de l'oxygène, de l'oxyde azotique et des raies de résonance de certains métaux ».

2^e THÈSE. — Propositions données par la *Faculté*.

Soutenues le 19 juin 1958 devant la Commission d'examen

MM. E. DARMOIS,
JACQUINOT
LENNUIER
VODAR

Président.

} *Examineurs*



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PERES

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	HOCART	T	Minéralogie.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	J. P. MATHIEU ..	T	Physique (P. C. B.).
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P. C. B.).
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	MAY	T	Biologie animale (P. C. B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	CHOQUET	T	Calc. différ. et Intégral.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.).
PERES	T	Mécanique des fluides et applications.	GUINIER	T	Physique générale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	JOST	T	Physiologie comparée.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	FORTET	T	Calcul des probabilités.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la physique.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique	MALAVARD	T	Aviation.
PLANTEFOL	T	Botanique.	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
PREVOST	T	Chimie organique.	BENARD	T	Chimie (P. C. B.).
BOULIGAND	T	Applications de l'analyse à la Géométrie.	BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
WYART	T	Minéralogie.	GELOSO	T	Chimie (S. P. C. N.).
TEISSIER	T	Zoologie.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	CHADEFAUD	T	Botanique.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).	DESTRIAU	T	Physique (M. P. C.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).	Mlle LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SALEM	T	Mathématiques générales.
FAVARD	T	Mécanique générale.	LELONG	T	Mathématiques générales.
COULOMB	T	Physique du Globe.	DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comparées.
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
CHRETIEN	T	Chimie minérale.	FRANÇON	T	Physique (M.P.C.).
P. DRACH	T	Zoologie.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
KASTLER	T	Physique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
EPHRUSSI	T	Génétique.	PISOT	T	Calcul des probabilités.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.	ROCH (E.)	T	Géologie.
RIVIERE	T	Géologie (S. P. C. N.).	SCHATZMANN	T	Astrophysique.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).	TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
LUCAS	T	Recherches physiques.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	JOLIOT	T	Physique nucléaire et radioactivité.
ARNULF	T	Optique appliquée.	LENNUIER	T	Physique (P. C. B.).
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.	RIZET	T	Génétique.
SOLEILLET	T	Physique.	Mme TONNELAT ..	T	Théories physiques.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
DANJON	T	Astronomie.	SOUCHAY	T	Chimie générale (P.C.B.).
LAPORTE	T	Physique générale et radioactivité.	AIGRAIN	T	Physique (P. C. B.).
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	BRUSSET	T	Chimie minérale.
PETIT	T	Biologie maritime.	M. LEVY	T	Physique théorique.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	LENORMANT	T	Physiologie.
GALLIEN	T	Embryologie.	Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
EICHHORN	T	Biologie végétale (P. C. B.).	Mme HUREL-PY ..	T	Biologie végétale (P. C. B.).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P. C. B.).	PIAUX	T	Chimie (P. C. B.).
Mlle CAUCHOIS ..	T	Chimie physique.	BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
THELLIER	T	Physique du Globe.	LEDERER	T	Chimie biologique.
L'HERITIER	T	Génétique.	Mme DUBREIL ..	T	Mathématiques.
GRIVET	T	Radioélectricité.	Mme LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
PONCIN	T	Mécanique des fluides.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	COTTE	T	Physique (M. P. C.).
QUELET	T	Chimie organique.	DUBOIS J. E.	T	Chimie (S.P.C.N.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.	MICHEL	T	Chimie (S.P.C.N.).
CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	OLMER	T	Energétique générale.
JUNG	T	Pétrographie.	ROUAULT	T	Physique Enseignement.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.	BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.	BROSSEL	T	Physique atomique.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	BUSER	T	Biologie animale (P.C.B.).
DESTOUCHES	T	Théories physiques.	CAMUS	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PRUVOST	T	Géologie.	CASTAING	T	Physique générale.
AMIEL	T	Chimie générale.	CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
			MOYSE	T	Physiologie végétale.
			NOIROT	T	Evolution des êtres organisés.
			PANNETIER	T	Chimie (P.C.B.).
			POSSOMPES	T	Biologie animale (P.C.B.).
			PULLMANN	T	Chimie théorique.
			TEILLAC	T	Physique nucléaire et Radioactivité.
			TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
			VILLE	T	Econométrie
			WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.).
			BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).

Secrétaire Général C. MONIER

A mes Parents

*A Monsieur le Professeur E. DARMOIS
Membre de l'Institut,
Hommage respectueux et reconnaissant.*

*A Monsieur B. VODAR,
Directeur de Recherches au C.N.R.S.
avec ma profonde gratitude.*

Notre reconnaissance va à Monsieur le Professeur E. DARMOIS, Membre de l'Institut, pour l'accueil bienveillant qu'il nous a réservé dans son Laboratoire. Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur P. JACQUINOT, Directeur du Laboratoire Aimé Cotton, qui a bien voulu accepter d'être notre parrain au Centre National de la Recherche Scientifique et qui s'est toujours intéressé à nos travaux. Monsieur B. VODAR, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique trouvera ici l'expression de notre profonde gratitude pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Nous remercions également tous nos camarades chercheurs, techniciens et ouvriers.

Ce travail a été rendu possible grâce à l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique et de la Direction des Etudes et Fabrication d'Armement.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE, SOUS TRÈS HAUTES PRESSIONS, DE LA PERTURBATION DU SPECTRE D'ABSORPTION VISIBLE ET ULTRAVIOLET DE L'OXYGÈNE, DE L'OXYDE AZOTIQUE ET DES RAIES DE RÉSONANCE DE CERTAINS MÉTAUX

INTRODUCTION

Il est bien connu que les mesures de déformations, les déplacements et de variations d'intensités de raies et bandes spectrales sont susceptibles de fournir des enseignements sur la nature des forces intermoléculaires et de jouer un rôle important en thermodynamique statistique, ainsi que le montre par exemple E. Darmais [1].

Le présent travail a pour objet principal de fournir quelques éléments nouveaux concernant de telles perturbations spectrales dans un domaine de pressions et températures encore peu exploré.

Les études antérieures, en spectroscopie d'absorption dans les gaz comprimés, relatives aux corps que nous avons étudiés étaient généralement limitées à des pressions de l'ordre d'une centaine d'atmosphères exception faite pour les expériences de S. Robin [2] sur le sodium jusqu'à 1 000 atmosphères et ses observations préliminaires sur le mercure jusqu'à 780 atmosphères. Pour étudier des raies ou bandes d'intensités très différentes à diverses températures, nous avons été amené à construire et mettre au point, au Laboratoire des Hautes Pressions de Bellevue, un certain nombre d'appareillages pour 1 500, 2 500 et 6 000 atmosphères. Sept cuves de mesures pour hautes pressions, de différents types, ont été réalisées. Elles permettent d'effectuer des mesures optiques sur

des longueurs absorbantes de 0,02 cm à 1 000 cm, à des températures de -195 à $+400$ °C, par refroidissement et chauffage externes, et jusqu'à 1 200 °C par chauffage interne.

Afin d'éviter que le gaz dissolve des impuretés lors de sa compression, nous avons adopté le principe du « compresseur thermique », la pression étant produite par réchauffement en vase clos du gaz préalablement condensé à l'état liquide ou solide.

Nos travaux sur les perturbations des spectres de métaux portent principalement sur des atomes ayant une structure simple et une tension de vapeur relativement forte ne nécessitant pas un chauffage excessif. Les gaz perturbateurs sont généralement des gaz neutres. Nous avons mis en évidence ainsi des phénomènes curieux relatifs aux interactions aux très courtes distances, surtout en ce qui concerne les énormes élargissements et déplacements, les différences de comportement des composantes d'un même doublet, les bandes dites « satellites » et les inversions de sens de déplacement.

C'est dans l'espoir également d'apporter quelques données utiles pour l'interprétation et la compréhension des « complexes de chocs » aux états denses que nous avons continué les travaux de Finkelburg et Salow sur le spectre de l'oxygène comprimé, en étendant le domaine de leurs mesures faites à température ordinaire et 140 kg/cm² jusqu'à 5 000 kg/cm² et à des températures variables. Les phénomènes observés en fonction de la pression, de la température et

des gaz étrangers devraient en effet permettre d'apporter quelques compléments aux hypothèses antérieures concernant les divers systèmes de fréquences électroniques et l'existence des molécules $(O_2)_2$.

Cet exposé comprend donc trois parties :

I. — Description des appareils que nous avons construits.

II. — Perturbation de raies spectrales de certains métaux par la pression.

III. — Etudes sur le spectre de l'oxygène et de l'oxyde azotique.

Ce travail a été effectué, d'abord au Laboratoire de Physique Enseignement à la Sorbonne, puis au Laboratoire des Hautes Pressions à Bellevue.

I. — APPAREILLAGES

A. — « COMPRESSEUR THERMIQUE » ET CUVES DE MESURES DE LONGUEURS DIVERSES POUR 1 500 ATMOSPHÈRES

Plusieurs procédés de compression pourraient être utilisés pour comprimer des gaz et, notamment, des siphons à huile ou à mercure ou des compresseurs mécaniques. Cependant, par suite de la solubilité des graisses ou autres impuretés dans les gaz comprimés, il est difficile d'obtenir un gaz sous de fortes pressions et de pureté suffisante pour des recherches spectroscopiques, surtout dans l'ultraviolet. Pour cette raison, nous avons préféré, bien qu'il soit plus difficile à mettre en œuvre, le procédé du « compresseur thermique » où la pression est produite par réchauffement, sous volume constant, d'un gaz préalablement refroidi ou condensé.

1. — Principe

La figure 1 schématise ce mode de compression. Après avoir effectué un rinçage de l'appareil avec

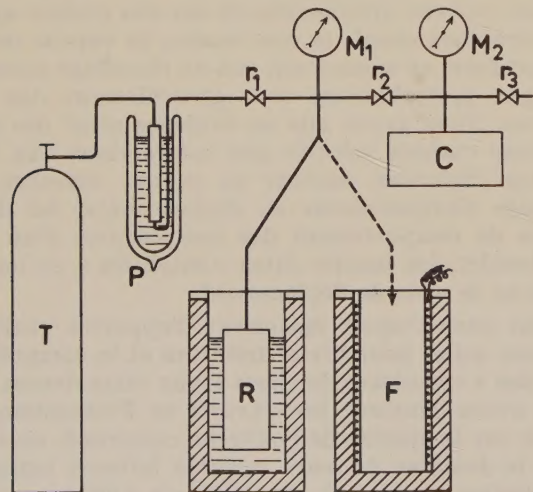


FIG. 1. — Appareillage de compression par détente d'un gaz condensé à l'état liquide.

le gaz à comprimer, on refroidit un réservoir d'acier R dans l'azote liquide. Le gaz du tube commercial T vient se condenser dans le réservoir R après être passé dans un piège de purification P refroidi également par de l'azote liquide, ce piège étant constitué par un tube d'acier dans lequel est fortement tassée de la toile de bronze dont les fils ont de 3 à 5/100 de mm. Quand le manomètre M_1 ne baisse plus lorsqu'on ferme le robinet r_1 (et si on n'a pas formé de bouchon de gaz condensé à l'état solide dans le tube allant de M_1 à R par un refroidissement trop grand de ce tube), le réservoir R est rempli du gaz condensé généralement à l'état liquide. Le robinet r_1 demeurant fermé, on réchauffe le réservoir R en le faisant passer du récipient à azote liquide dans le four électrique F (réservoir à air liquide et four sont des récipients à double paroi thermiquement isolés par cinq centimètres de carbonate de magnésie ou de laine de laitier). La pression dans le réservoir R s'élève et est contrôlée par le manomètre M_1 . Le robinet r_2 permet le passage, en quantité voulue, du gaz dans la cuve de mesures C. Le robinet r_3 sert au rejet des gaz dans l'atmosphère où à leur récupération.

C'est par ce même procédé que nous avons comprimé de l'hydrogène et de l'hélium jusqu'à 1 500 atmosphères. Comme ces deux gaz ne se liquéfient pas dans le réservoir R à la température de l'azote liquide, il est nécessaire d'adjoindre en r_3 un second réservoir R'. On refroidit simultanément R et R' et on remplit l'ensemble d'hydrogène ou d'hélium à 130 atmosphères environ. En réchauffant R' de -195 à $+200$ °C, on peut élever la pression dans R et la cuve de mesures jusqu'à 600 ou 700 atmosphères, puis, en réchauffant R, on peut atteindre 1 500 atmosphères.

2. — Le réservoir R

C'est un cylindre en acier demi-dur construit par S. Robin [2]. Le rapport des diamètres extérieur et intérieur est de 3, ce qui correspond à un coefficient

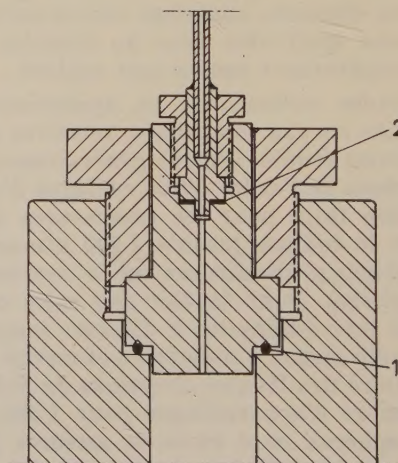


FIG. 2

de sécurité élevé pour les pressions de 1 500 atmosphères auxquelles il est destiné [3]. Son volume, d'environ 300 cm³, permet d'atteindre de telles pressions avec un volume extérieur (tubes, robinets, cuve de mesures, etc.) d'environ 120 cm³. Le serrage très énergique d'un écrou (fig. 2) ferme l'orifice en écrasant un joint torique (1) en argent recuit de 4 mm de diamètre. Sur l'embase centrale se raccorde un tuyau mettant le réservoir en communication avec le reste de l'appareillage. Le tuyau est brasé dans une pièce cylindrique à épaulement, elle-même reliée à l'embase par l'intermédiaire d'un joint (2) taillé dans une plaque d'argent de 0,5 mm d'épaisseur (raccordement du type Amagat).

3. — Cuves de mesures ordinaires

Nous avons employé plusieurs cuves de longueurs intérieures différentes, allant de 2 mm à 500 mm, mais dont le principe est le même. Comme pour le réservoir précédemment décrit, le diamètre intérieur est de l'ordre de un tiers du diamètre extérieur et la forme extérieure se rapproche de celle d'un cylindre unique, afin de faciliter le plus possible les homogénéisations de températures. Ces cuves sont, soit en acier inoxydable X 18, soit en acier X 13, moins inoxydable mais pouvant subir la trempe, selon les besoins auxquels elles sont destinées. L'une d'elles

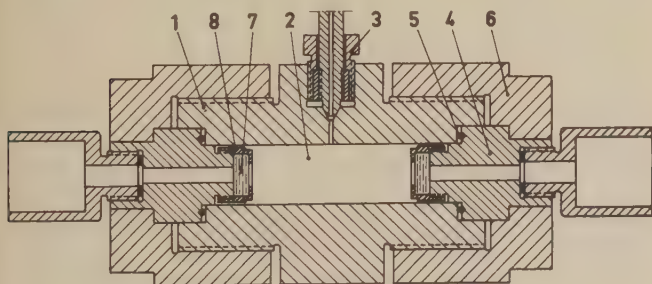


FIG. 3. — Cuve ordinaire pour 1 500 atm.

est représentée figure 3. Cette cuve se compose d'un cylindre (1) en acier percé axialement d'un trou de 2 cm (2). Latéralement, une entrée de gaz est fixée par un raccordement conique (3); ce genre de raccordement, classique au laboratoire, présente le double avantage de ne pas nécessiter de fort serrage et d'être parfaitement étanche, puisque la pression elle-même tend à dilater l'extrémité du tube (cône à 59°) dans le trou conique (à 60°) pratiqué dans le corps de la cuve. A chaque extrémité, une embase métallique (4) est raccordée par un joint torique (5) en argent bloqué par serrage de l'écrou (6). Les embases (4), percées d'un trou de 6 mm, sont en acier X 18 ou X 13 trempé. Selon la méthode de Poulter [4, 5], un disque transparent poli (7), de 15 mm de diamètre et dont l'épaisseur varie de 5 à 10 mm selon la nature, est posé sur l'extrémité rigoureusement plane et polie des embases sans interposition de joint ou de matière grasse ou collante. Ces dis-

ques, qui servent de fenêtre d'observations, sont maintenus en place par une bague (8) en laiton ou acier inoxydable. Le contact des deux surfaces polies de quartz et d'acier est parfaitement étanche. Nous sommes renseigné sur la qualité du montage de la fenêtre sur son embase par examen des franges d'interférences formées par réflexion sur le contact quartz-acier; généralement nous avons une teinte uniforme, mais, même s'il se forme quelques franges concentriques, l'étanchéité demeure, ces franges devant disparaître lorsque le gaz comprimé appuie la fenêtre sur l'embase. Les pièces (9) sont deux tubes d'acier vissés dans les embases et permettant une mise en place simple de la cuve sur son support.

4. — Thermostats

Nous avons construit des bacs de refroidissement et de chauffage permettant d'effectuer des mesures de -195 à $+400$ °C : ce sont des récipients à double paroi, calorifugés par une épaisseur de 5 cm d'isolant. Pour les cuves ayant une longueur intérieure inférieure à 6 cm, le chauffage est assuré par une résistance bobinée sur la paroi interne du bac et isolée de celle-ci par de la toile d'amiante. La masse métallique intègre alors suffisamment bien les températures pour que le faisceau de lumière ne soit pas

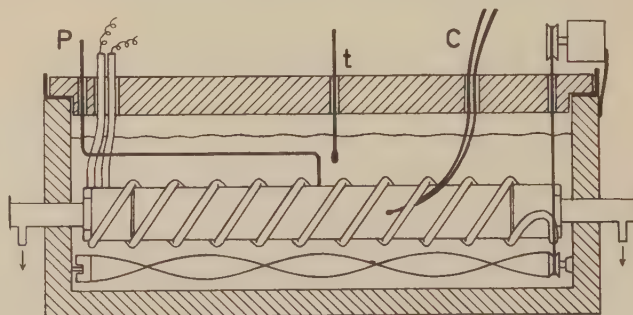


FIG. 4. — Thermostat pour cuve de 50 cm.

perturbé par les écarts de températures dans les gaz comprimés.

Pour les cuves de 20 et 50 cm, le dispositif est représenté figure 4. Une résistance protégée sous tube, de la « Métallurgie du Nickel », est enroulée sur la cuve et le tout est placé dans le bac qui sert également au refroidissement et au chauffage. Avec la cuve de 50 cm, il est nécessaire d'ajouter un bain liquide pour uniformiser la température, ce qui limite généralement le chauffage de celle-ci à 200 °C. Le liquide est agité par deux hélices longitudinales entraînées par un moteur solidaire de la paroi extérieure du bac à laquelle il est relié par une suspension souple antivibratoire. Un couple thermoélectrique, soudé sur les cuves, et un thermomètre pénétrant dans les bacs renseignent sur la température et sa stabilité. Les embouts métalliques sont fermés par un disque de quartz; en faisant le vide dans ces embouts on évite, soit le givrage sur les fenêtres de

la cuve, soit les détériorations de fenêtres par contact d'air froid et les mouvements de convection d'air à température variable qui perturberaient le faisceau lumineux.

5. — Cuve à réflexion pour les très petites épaisseurs (fig. 5)

Avec les cuves que nous venons de décrire, il n'est guère possible de réduire l'épaisseur du gaz absorbant à moins de 2 mm, car il est alors difficile d'obtenir un bon parallélisme des fenêtres, d'éviter les risques d'écrasement de celles-ci lors du serrage

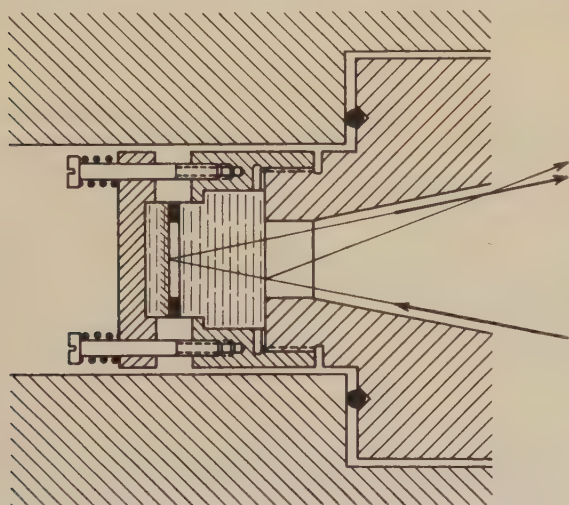


FIG. 5

énergique des écrous de la cuve et de tenir compte des réflexions de la lumière, variables avec la pression, sur les faces intérieures des fenêtres de la cuve.

Pour avoir des épaisseurs absorbantes de 2 à 0,2 mm, nous avons réalisé une cuve à réflexion en

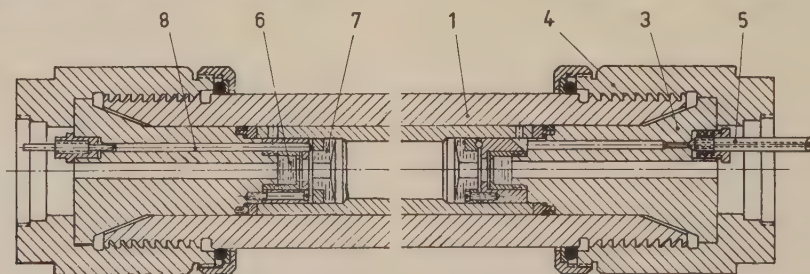


FIG. 6. — Cuve longue à double réflexion et réglages extérieurs.

fixant sur une embase, dans l'une des cuves précédemment décrites une fenêtre à faces non parallèles (de façon à éliminer la lumière réfléchie sur la face extérieure) et un miroir platiné séparé de la fenêtre par une cale d'épaisseur connue l (1 à 0,1 mm) ⁽¹⁾.

(1) En ce qui concerne la détermination du coefficient d'extinction particulière à cette cuve, voir [6].

6. — Cuve longue à double réflexion permettant d'obtenir des épaisseurs absorbantes de 3,40 et 10 mètres ⁽²⁾

Pour l'étude de bandes d'absorption dont le coefficient d'extinction est faible, surtout aux basses pressions, il était nécessaire de construire une cuve ayant plus de 50 cm de longueur. La cuve que nous avons réalisée a une longueur utile de 340 cm. Possédant intérieurement un miroir concave à chaque extrémité, elle peut être utilisée en triple passage donnant ainsi des longueurs équivalentes d'environ dix mètres. Cette cuve est prévue pour effectuer des mesures à des pressions allant jusqu'à 1 200 atmosphères et à des températures variables de -195 à $+200$ °C. Toutes les pièces sont en acier demi-dur nickelé ou en acier inoxydable, afin de permettre des études avec des gaz ou liquides corrosifs.

La cuve proprement dite (fig. 6) est constituée par deux tubes cylindriques concentriques (1) et (2) fermés par des embases relativement compliquées (3), maintenues en place par les écrous (4). Les deux extrémités étant identiques, nous les avons représentées coupées dans deux plans différents.

Le tube extérieur (1) est en acier étiré suédois Sandwicks. Le rapport des diamètres intérieur et extérieur est de 2. Le tube intérieur, de même nature, a seulement pour rôle de permettre le préserrage des joints. Ces derniers sont des joints dits en T à aire non supportée; nous reviendrons ultérieurement sur leur principe. Pour ne pas enlever de solidité au tube extérieur, nous n'avons pas pratiqué d'épaulement important à l'intérieur de celui-ci, ni percé d'orifice dans sa paroi latérale. Les entrées de gaz (5) se font par raccords coniques des tuyaux hautes pressions sur les embases. Les fenêtres (6) sont ici des disques de quartz ou de corindon de 25 mm de diamètre extérieur et de 15 mm d'épaisseur. Le passage de la lumière se fait par un trou central de 12 mm

dans les embases. Lorsqu'on veut employer la cuve en simple passage, on effectue un remplissage partiel de celle-ci avec des tubes en acier inoxydable; le tube central, très lisse, servant de guide de lumière. Le

(2) Cet appareillage, destiné à des mesures dans l'ultra-violet, le visible et l'infrarouge a été réalisé en collaboration avec R. Coulon [7].

triple passage s'obtient par fixation d'un miroir concave en pyrex aluminé ou platiné (7) devant chaque fenêtre, à l'intérieur de la cuve. Le miroir est fixé sur une bague-support par vis pointeau. Cette bague est à son tour fixée au porte fenêtre par trois vis avec ressort de rappel et peut pivoter d'un certain angle autour d'un point fixe matérialisé par une bille d'acier. On effectue le réglage des miroirs une fois la cuve montée et mise en place en vissant plus ou moins, de l'extérieur, les deux tiges-poussoirs (8) situées à 120° de la bille par rapport à l'axe central. L'étanchéité du passage de ces tiges-poussoirs est assurée également par joints en T.

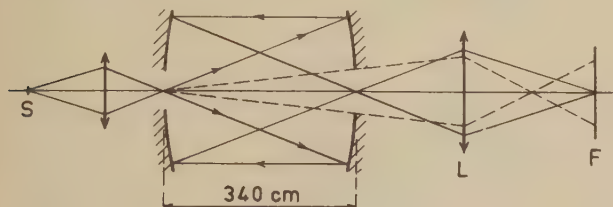


FIG. 7

Le trajet des rayons lumineux est schématisé figure 7. En pointillé, nous avons ajouté le trajet de la portion du faisceau lumineux n'ayant effectué qu'un seul passage. La lumière est focalisée sur la fenêtre d'entrée. Le faisceau ayant effectué un triple passage est focalisé à nouveau par les miroirs concaves sur la fenêtre de sortie, puis sur la fente F du spectrographe par une lentille L. Le faisceau central, n'ayant effectué qu'un seul passage, n'est pas focalisé sur la fenêtre de sortie; il est un faisceau de lumière quasi parallèle (compte tenu de la grande longueur de la cuve et de la non ponctualité de la source). Si L se trouve à $2f$ de la fenêtre de sortie de la cuve et de F, ce dernier faisceau sera focalisé par L à environ mi-distance entre L et F et donnera dans le plan de F une tache lumineuse déjà très dispersée. Si à cela on ajoute que la surface réfléchissante des miroirs, qui envoie des rayons focalisés en F après trois traversées, est 12 fois supérieure à celle de leur trou central par lequel passe le faisceau direct, on comprendra aisément que, de la lumière entrant par la fente du spectrographe, seulement quelques pour cent n'ont traversé la cuve qu'une fois. Ce pourcentage doit être calculé pour chaque série d'expériences, car il varie légèrement avec la netteté et la ponctualité de l'image de la source sur la fenêtre d'entrée, ainsi qu'avec diverses conditions expérimentales.

Sous une aussi grande longueur absorbante, il est nécessaire d'avoir une bonne homogénéité de température et de composition des mélanges gazeux. Cela oblige à attendre, après chaque modification du contenu gazeux de la cuve, un certain temps avant de faire des études spectrales, variable avec la conductibilité thermique, la viscosité et la miscibilité des corps étudiés. Ce temps serait réduit par la suppression du tube intérieur qui gêne les échanges

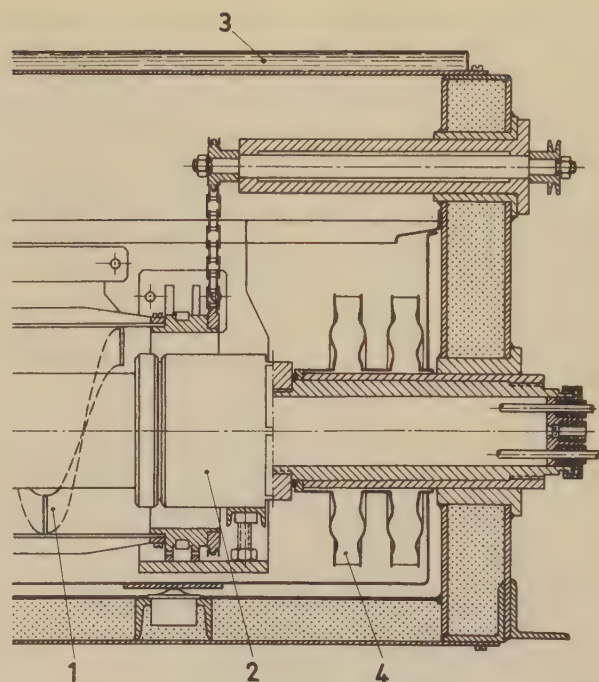


FIG. 8. — Extrémité du bac thermostatique de la cuve longue.

thermiques avec le tube extérieur et la mise en place, dans la cuve, d'un système d'agitation du milieu gazeux; cette modification est envisagée. Pour le refroidissement et le chauffage de cette cuve, il a été construit un bac thermostaté (dont une extrémité est représentée figure 8). Des résistances chauffantes plongent dans le bain liquide. L'agitation de ce bain homogénéisant la température se fait par un tube cylindrique à ailettes spiralées intérieures (1) qui tourne autour de la cuve. Les ailettes obligent le liquide à circuler d'un bout à l'autre du bac, dans un sens le long de la cuve (2), à l'intérieur du tube tournant et dans le sens opposé, entre le tube tournant et la paroi du bac, c'est-à-dire autour des résistances chauffantes. Un couvercle à double paroi (3) avec circulation d'eau assure la condensation des vapeurs du milieu liquide. Les différences de dilatations de la paroi intérieure du bac par rapport à sa paroi extérieure et par rapport à la cuve de mesure, qui peuvent être de plusieurs centimètres lorsqu'on passe de -195 à $+200^\circ\text{C}$, sont compensées par des joints couissants et des membranes métalliques (4).

CHAPITRE II

B. — APPAREILLAGE POUR COMPRIMER LES GAZ DE 1 500 A 6 000 ATMOSPHÈRES [8]

1. — Principe et fonctionnement

Pour comprimer les gaz à plusieurs milliers d'atmosphères, nous avons préféré au système du siphon

de surcompression huile-mercure-gaz à membrane, comme celui projeté par S. Robin [2], un montage type compresseur thermique analogue à celui décrit précédemment. Ce montage, bien que d'un fonctionnement plus onéreux par suite de la consommation d'azote liquide, a néanmoins été choisi pour sa facilité d'emploi, son faible encombrement et son indépendance totale de tout compresseur mécanique. Un siphon huile-mercure-gaz présenterait en outre des risques plus grands d'avaries causées par les contacts accidentels acier-mercure sous très hautes pressions [9], où les ruptures de membranes mettant, par exemple, en contact de l'huile avec de l'oxygène à 5 000 atmosphères.

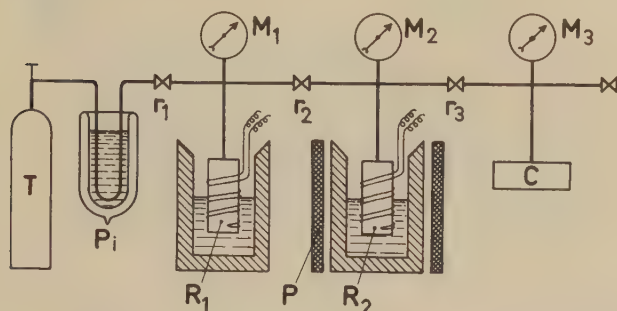


FIG. 9. — Compression de gaz à 6 000 atm., après condensation à l'état solide.
T : Tube commercial. P : Piège.
C : Cuve de mesures.

Le principe de notre appareil est schématisé figure 9. On liquéfie le gaz à comprimer (sauf H_2 ou He) simultanément dans deux réservoirs R_1 et R_2 refroidis dans l'azote liquide. Le réservoir R_2 n'étant pas entièrement plongé dans l'azote liquide afin d'éviter la formation d'un « bouchon » à l'entrée, on réchauffe R_1 . Les volumes sont calculés de telle sorte qu'en ramenant R_1 à la température ordinaire, on puisse avoir une pression d'au moins 2 000 atmosphères dans tout l'appareillage à partir de r_1 , même dans la cuve de mesures. Le gaz à comprimer est alors solide dans R_2 . Les températures de fusion de l'azote en fonction de la pression ont été empruntées à Bridgman [10]. On ferme r_2 et, en réchauffant R_2 , on peut obtenir 6 000 atmosphères dans la cuve de mesures. Il est indispensable de tirer profit de la grosse différence de volume entre les états solide et liquide du gaz condensé. Par exemple, pour l'azote : $d_{sol}(-225^\circ C) = 1,026 \text{ g/cm}^3$ et $d_{liq}(196^\circ C) = 0,808 \text{ g/cm}^3$. La figure 10 met en évidence cette nécessité pour le cas de l'azote. Les courbes en trait plein indiquent les pressions calculées que l'on peut obtenir lors du réchauffement de R_2 en fonction du rapport $\frac{V_{R_2}}{V_u}$ du

volume de R_2 (V_{R_2}) au volume utilisable (V_u) non refroidi (tuyaux, robinets, cuve), lorsque la partie hautes pressions de l'appareillage a été remplie d'azote sous 2 000 atmosphères et que R_2 a été refroidi suffisamment pour que l'azote y soit solide. Les

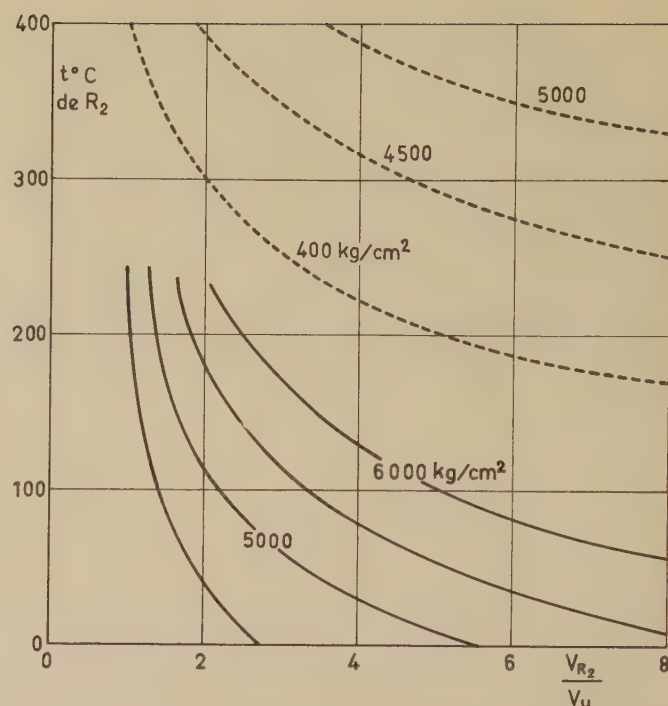


FIG. 10

courbes en pointillé indiquent ce que l'on obtiendrait, si R_2 avait été moins refroidi et que, sous 2 000 atmosphères, l'azote s'y soit seulement liquéfié. Selon les

longueurs absorbantes utilisées, $\frac{V_{R_2}}{V_u}$ varie actuelle-

ment de 2,3 à 4,2. On voit ainsi que le fait de solidifier l'azote ramène, pour obtenir 5 000 atmosphères, la température à laquelle il faut chauffer R_2 de 400 à 40 °C, pour un même rapport $\frac{V_{R_2}}{V_u}$ de 3,5. En général, un remplissage sous 2 500 atmosphères permet d'obtenir 6 000 atmosphères sans chauffer R_2 à plus de 100 °C.

2. — Réservoir R_1 pour 2 500 atmosphères (fig. 11a)

Le corps (1) a été fait en acier inoxydable 18-8 qui est un alliage particulièrement peu fragile aux basses températures. Le rapport des diamètres extérieur et

intérieur $\frac{D}{d}$ est de 3,5. Une embase composée et un

écrou ferment l'orifice, mais ici l'étanchéité ne se fait pas, comme au paragraphe A-2, par un joint torique écrasé. Il devient en effet difficile de serrer suffisamment un tel joint pour supporter des pressions de 2 500 atmosphères et, de plus, les refroidissements et chauffages répétés, par suite des différences de dilatation entre l'argent et l'acier, tendent à annuler l'élasticité du joint précontraint par serrage et à créer des fuites. Le joint employé ici est un joint autoserré type Bridgman [9], appelé joint « champignon » ou à aire non supportée. En effet, le gaz comprimé dans le réservoir pousse l'embase avec une

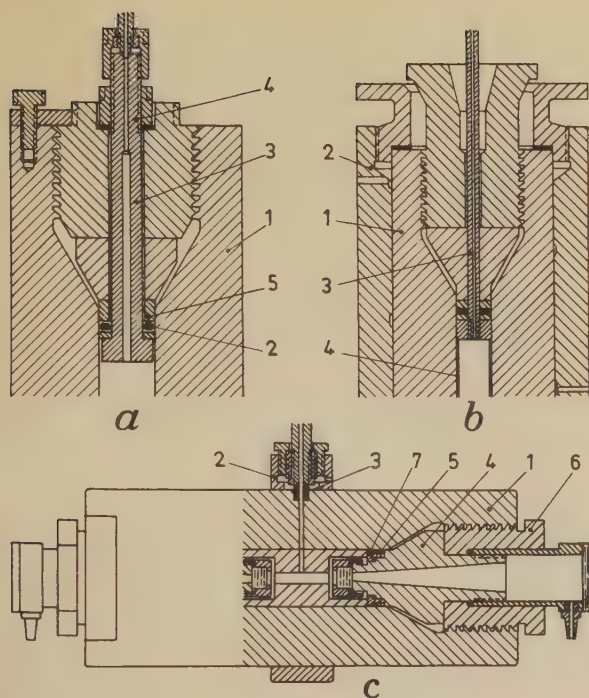


Fig. 11

force PS où S est la surface de la section droite intérieure du cylindre (1). Cette force est supportée par le joint de plomb (2) dont la surface plane est $(S - s)$, s étant la section de la tige de la pièce (3). La pression à l'intérieur du joint de plomb est donc :

$$\frac{PS}{S - s} = P' > P.$$
 Ainsi, c'est la pression elle-même qui serre le joint. Un préserrage est cependant nécessaire pour la mise en forme du joint de plomb; il s'effectue par traction sur la tige (3) en vissant (4). La première montée en pression rend l'étanchéité complète. Ici, $\frac{P'}{P} = 1,19$. Lorsque $P = 2\,500$ atmo-

sphère, le plomb du joint exerce donc sur la paroi d'acier une pression de $30,5 \text{ kg/mm}^2$, ce qui n'atteint pas le seuil des déformations permanentes dans l'acier inoxydable.

Pour éviter le fluage du joint de plomb, on met le plomb entre deux rondelles de cuivre (5) usinées avec un bord relevé et aminci que la pression du plomb applique contre la paroi d'acier; cela est préférable à un très bon ajustage des pièces pouvant occasionner des grippages.

Un tel réservoir ne présente pratiquement aucun danger d'explosion par suite du grand rapport $\frac{D}{d}$ et de la malléabilité de l'acier employé (dilatation de 25 à 50 % avant rupture); en cas de fausse manœuvre occasionnant une montée exagérée de la pression, on assisterait seulement, vers 5 000 atmosphères à une augmentation du diamètre intérieur au niveau du joint occasionnant une fuite du gaz comprimé.

3. — Réservoir R_2 pour 6 000 atmosphères (fig. 11b)

Ce réservoir (1) est conçu comme le précédent, mais est de capacité intérieure plus faible et de plus grande résistance à la pression. Avant usinage, son homogénéité a été vérifiée par ultrasons. Sachant que les tensions dans l'acier dues à une pression intérieure sont maxima au voisinage de l'alésage (voir par exemple Epain [11]), nous avons amélioré la puissance élastique du cylindre (1) par utilisation de précontraintes d'autofrettage qui ont pour résultat de rendre la fatigue du cylindre plus homogène lorsqu'il est sous pression. L'acier composant ce réservoir, traité à $R = 130 \text{ kg/mm}^2$, est relativement fragile, surtout lorsqu'il est soumis à des pressions de 2 500 à 4 000 atmosphères pendant que sa température varie entre -195 et -120°C .

Nous avons disposé autour de (1) un second cylindre en acier inoxydable 18-8 peu fragile (2) pour réduire les dangers d'une rupture possible, bien que celui-ci ralentisse beaucoup les échanges thermiques.

Le joint est du même type que pour le réservoir R_1 , mais ici pour avoir une pression P' dans le joint peu supérieure à P ($\frac{P'}{P} = 1,08$), l'aire non supportée

est seulement le tube haute pression (3) de diamètre extérieur 6,35 mm sur lequel il est impossible d'effectuer la traction de préserrage du joint. Les techniques classiques de hautes pressions, confirmées par certaines expériences, ont prouvé qu'un épaulement à l'intérieur d'un cylindre en acier traité, qui est fragile, augmente beaucoup les risques de rupture sous hautes pressions. C'est pourquoi nous avons préféré effectuer dans (1) un trou de même diamètre sur toute la profondeur du réservoir et introduire dans celui-ci un tube d'acier (4) destiné au préserrage du joint.

4. — Cuve pour 6 000 atmosphères (fig. 11c)

Corps. — Cette cuve (1) est en même acier et a subi les mêmes traitements que le réservoir R_2 ci-dessus. Ayant moins à subir de fortes variations de températures tout en étant sous pression elle n'a pas été entourée d'un second cylindre de protection et

son rapport $\frac{D}{d}$ est de 4, au lieu de 5 pour le réservoir

R_2 . L'entrée de gaz latérale est faite dans une frette centrale (2) et l'étanchéité entre l'extrémité frettée du tube hautes pressions et le petit trou pratiqué dans la paroi de la cuve est assurée par un bîcône (3) en acier traité à 180 kg/mm^2 .

Joints. — Pour conserver aux embases porte fenêtres (4) un diamètre suffisant, on emploie ici un système de deux joints annulaires autoserreurs, dit système de joints en T par suite de la forme de la section du presse-joint. L'aire non supportée s est ici celle engendrée par l'extrémité de la barre verticale (5) de la lettre T. La poussée sur l'embase

s'exerce directement sur l'écrou (6) et non sur le joint. L'équilibre de pression « hydrostatique » entre les deux joints (7) s'effectue par fluage du joint le plus comprimé vers le moins comprimé par l'intermédiaire de petits trous de communication effectués dans la barre du T non supportée. Nous avons généralement employé ici des joints de téflon (polytétrafluoréthylène). Sous 6 000 atmosphères, celui-ci flue rapidement sous forme d'un voile très mince. Pour éviter ce fluage du téflon, on dispose, à chaque angle des joints annulaires, des anneaux en acier inoxydable dont la section est un triangle-rectangle, les côtés de l'angle droit de ce dernier ayant environ 0,4 mm.

Fenêtres planes. — Les fenêtres sont des disques polis en quartz ou en corindon de 15 mm de diamètre et de 10 mm d'épaisseur, posés par contact optique sur les embases d'acier dont le trou central est de 4 mm. Le quartz cristallisé, taillé perpendiculairement à l'axe, est de qualité optique un peu supérieure à celle du corindon pour les domaines visible et ultraviolet, les « boules » de corindon synthétiques commercial étant optiquement moins parfaites et la taille des disques se faisant généralement, pour éviter les causes de ruptures, normalement à un axe secondaire du cristal. Cependant nous avons adopté l'emploi du corindon pour les plus hautes pressions, parce que celui-ci est beaucoup plus résistant.

Les fenêtres de quartz cristallisé supportent généralement très bien un grand nombre de montées en pression successives et de courtes durées, entre 0 et 6 000 atmosphères. Par contre, si on laisse une pression de 5 000 atmosphères dans la cuve pendant une semaine, il se produit parfois, au cours de la décompression, une détérioration dans la région non supportée de la fenêtre. Il semblerait que, sous pression, par suite de compression et courbure de la fenêtre, il se produise avec le temps une légère modification du réseau cristallin dans la seule région de la fenêtre où ne s'exerce pas la pression du gaz. Lors de la chute de pression, il se produirait donc une dislocation par éclatement du réseau cristallin au centre de la fenêtre, près du trou de l'embase. C'est une sorte de calotte sphérique qui se détache de la fenêtre sous forme de quartz pulvérisé. Dans la zone des détériorations, on remarque très nettement, sur les photographies de telles fenêtres prises par réflexions (fig. 12), des prolongements de cassures dans le sens des trois axes secondaires du quartz.



FIG. 12

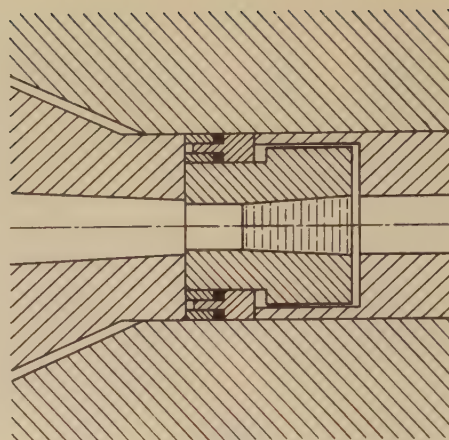


FIG. 13

Fenêtres coniques. — Avec les mêmes joints, nous avons réalisé des embases avec montages de fenêtres coniques. Les extrémités des embases (fig. 13) sont en acier S.S. 15 très dur traité à $R = 240 \text{ kg/mm}^2$. Pour 6 000 atmosphères, avec des fenêtres en corindon et des embases aussi dures, on peut se contenter d'une faible conicité, de l'ordre de 10° . Les fenêtres coniques et les embases sont rodées ensemble puis, sur les surfaces devant entrer en contact, on dépose une couche de métal mou pour éviter les détériorations et augmenter la surface portante. Pour des pressions supérieures à 6 000 atmosphères il conviendrait d'employer des fenêtres ayant une plus grande conicité, et d'interposer entre la fenêtre et l'acier une couche plus épaisse d'un métal mou, afin de n'avoir pas des efforts d'éclatement de l'embase trop grands et de permettre un recul de la fenêtre lors de la chute de pression, surtout si on emploie pour les embases des aciers moins fragiles et précontraints, ayant une élasticité et une dilatation plus grandes.

Cette cuve est dotée, comme les précédentes, d'un bac de chauffage et de refroidissement, le chauffage étant assuré par résistance sous tube bobinées sur la cuve de part et d'autre de la frette centrale.

C. — CUVE A CHAUFFAGE INTERNE POUR $1\,200^\circ\text{C}$ ET 2 500 ATMOSPHÈRES (fig. 14)

(Les possibilités de cette cuve, d'abord prévue pour $1\,000^\circ\text{C}$ et 1 500 atmosphères [12], ont été ensuite augmentées par modification des entrées de courant et des pièces optiques.)

Pour des raisons de sécurité, il est préférable de ne pas porter, par chauffage externe, les cuves de mesures, soumises à de fortes pressions, à des températures dépassant beaucoup 400°C .

Pour atteindre des températures plus élevées, nous avons dû construire une cuve à chauffage interne. La spectroscopie d'absorption aux températures et pressions élevées n'est pas très courante. Les problèmes de pressions, d'entrées de courant et de chauffage interne sont les mêmes pour les spectroscopistes que pour les thermodynamiciens.

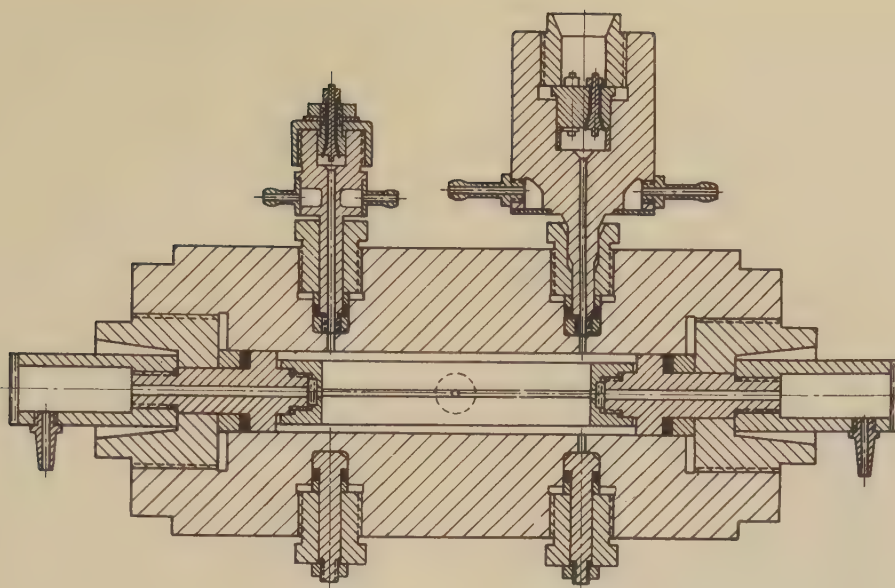


Fig. 14. — Cuve pour 2500 atm. et chauffage interne avec entrées de courant simples et multiples.

Nous citerons, par exemple, en plus de ceux de Amagat et de Bridgman, les travaux de Birch [13, 14], Yoder [15], Stoliarov [16] et Verechaguin [17, 18], et nous renverrons pour plus de détails aux très récents travaux de Saurel [19] et Johannin [20].

1. — Cuve en acier

Le principe en est le même que pour celles précédemment décrites. Le rapport $\frac{D}{d} = 3,5$, des dia-

mètres extérieur et intérieur, est relativement grand pour un acier demi-dur traité à 100 kg/mm², parce que cette cuve a une forme qui diminue sa résistance mécanique. Six entrées de gaz ou de courant ont été pratiquées dans la paroi : quatre dans le plan de la figure 14, et deux au centre dans un plan vertical. D'autre part, des gorges longitudinale semi-circulaires ont été creusées dans la paroi intérieure pour le passage des fils isolés. Les joints, en plomb, sont du type autoserrure. Les entrées inutilisées sont remplacées par des bouchons autoserrants.

2. — Entrée de courant

Elles sont disposées dans des appendices latéraux refroidis par circulation d'eau, facilement démontables et comportant un ou plusieurs passages isolés.

Nous avons essayé trois systèmes de passage de courant :

Araldite. — Le premier est représenté figure 15a ; il consiste en un masticage d'araldite polymérisée selon le principe décrit par Lazarre [21]. Ce procédé ne nous a pas donné entière satisfaction, la compressibilité de l'araldite étant à l'origine de son décollement d'avec l'acier et produisant ainsi une fuite au bout de quelques montées en pression.

Disques plans en pyrex. — Le second système consiste en un isolement de surfaces en acier planes et polies par un disque en pyrex percé en son centre pour laisser passer une tige filetée de 2 mm, isolée, sur laquelle on exerce une traction pour maintenir les pièces en place lorsque l'appareillage n'est pas sous pression. Ce système est schématisé figure 15b

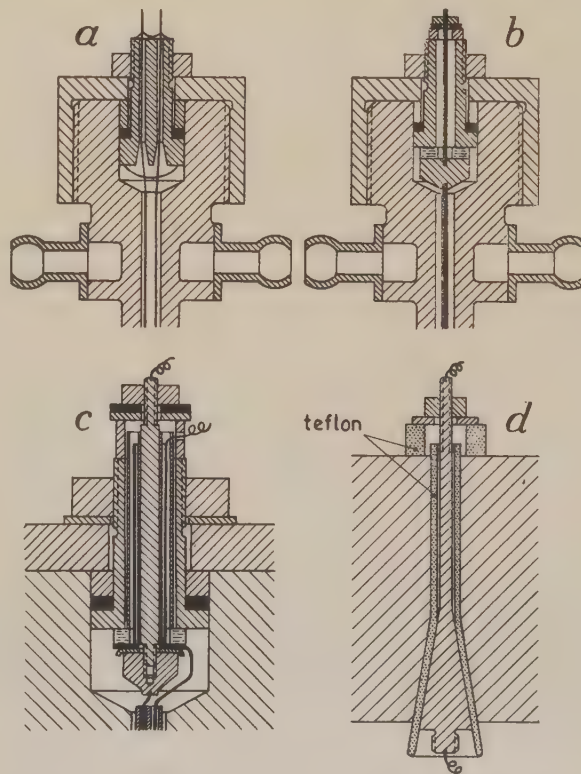


Fig. 15. — Différents types d'entrées de courant utilisées.

en entrée simple et figure 15c en entrée double; dans ce dernier cas, le second passage est constitué par un disque plan en argent de 0,1 mm d'épaisseur entre deux lamelles de téflon de 0,05 mm d'épaisseur soudé à un tube d'argent, coaxial à la tige du premier passage. A part quelques ruptures du disque en pyrex, ce système est très satisfaisant et a été utilisé jusqu'à 2 500 atmosphères.

Cônes en téflon ou en silitrollite. — Nous avons remplacé le système d'isollements plans par disques de pyrex par un système de passages coniques moins délicats et ne nécessitant pas, dans notre cas, de polissages spéciaux (voir fig. 14 et 15d). Amagat avait le premier conçu de telles entrées en isolant un cône métallique de la paroi d'acier par un mince cône creux en ivoire. De nombreux auteurs ont actuellement adopté ce principe avec quelques variantes selon les conditions d'emploi.

La conicité des entrées de courant en acier demi-dur, que nous avons réalisées, est de 15°. Ces pièces sont séparées de la paroi métallique par une graine de silitrollite (sorte d'araldite polymérisée peu fragile) ou plus généralement de téflon de 0,4 mm d'épaisseur. Cette gaine, d'une seule pièce, isole toute la longueur de l'entrée de courant, ayant une portion conique et une portion cylindrique. Le téflon dépasse de 1 à 2 mm la paroi d'acier pour améliorer l'isolement. Ce dernier, mesuré avec un iso-R-mètre Lemouzy, varie entre 10^{11} et 10^{14} selon les cas et surtout selon l'état de propreté des surfaces de téflon. A l'extérieur, avec, comme intermédiaire, une épaisse rondelle de téflon, un écrou assure la fixité et le serrage des entrées de courant avant mise sous pression. Aux deux extrémités des entrées de courant on raccorde les fils par soudure à l'étain. Il est à remarquer que de telles entrées ne nécessitent aucun usinage particulièrement délicat, ni aucun rodage des parties coniques et donnent entière satisfaction.

3. — Le four intérieur

a) *Le four*, cylindrique et horizontal, représenté figure 16, remplit tout l'espace libre à l'intérieur de l'enceinte d'acier. Il mesure extérieurement 40 mm de diamètre et 150 mm de longueur. Un fil résistant (Imphy RNC₃, de 0,5 mm de diamètre) est bobiné sur un tube d'alumine de 14 mm de diamètre, présentant une double cannelure hélicoïdale. Une extrémité de la résistance est mise intérieurement à la masse de l'enceinte métallique et l'autre est reliée à

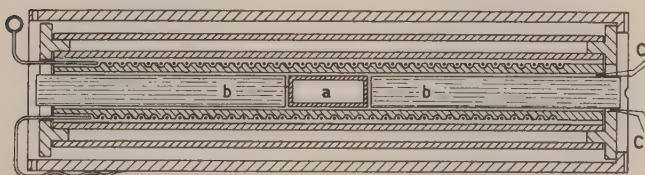


FIG. 16. — Four intérieur en alumine.
a : Cuve. b : Bâtonnets de corindon. c : Couples

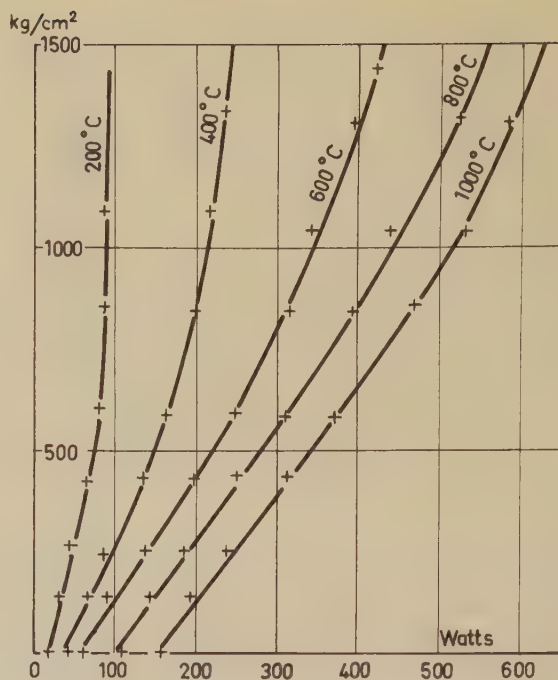


FIG. 17. — Puissance à fournir au four, en atmosphère d'argon.

une entrée de courant. Nous n'avons pas employé d'écran métallique. L'isolant entre la résistance chauffante et la paroi de la cuve métallique se compose de trois tubes d'alumine frittée concentriques, entre lesquels de la laine de quartz est fortement tassée, ce qui diminue les courants de convection.

b) *Les pièces optiques.* — Au centre du four se trouve la cuve renfermant le corps à étudier. Nous avons employé des cuves soudées en quartz fondu de 20 mm de longueur et de 8 mm de diamètre. Mais, vers 1 000 °C, leur détérioration rapide par la température, les traces de vapeur d'eau et les vapeurs métalliques étudiées nous ont obligé à les remplacer par de petites cuves en acier munies de fenêtres en alumine cristallisée. De part et d'autre de cette petite cuve, on introduit un bâtonnet cylindrique à extrémités planes et polies de même diamètre et de 65 mm de longueur, remplissant sensiblement tout l'espace libre dans le tube chauffant du four jusqu'aux fenêtres de l'enceinte extérieure. Ces bâtonnets sont traversés longitudinalement par le faisceau de lumière en même temps que la petite cuve centrale. Ils sont nécessaires pour que s'établisse un gradient stable de température entre le centre du four et les fenêtres de la cuve extérieure, et pour éviter la convection du gaz comprimé. Les bâtonnets en quartz fondu Ultrasil déforment beaucoup moins le faisceau lumineux que les bâtonnets de corindon, mais, au delà de 900 à 1 000 °C, ils perdent superficiellement leur transparence. La température en différents points du four est donnée par des couples thermoélectriques pénétrant dans le tube chauffant, jusqu'au centre du four.

c) *Isothermes*. — Sur la figure 17, nous avons représenté quelques isothermes du four utilisé, sous des pressions d'argon allant jusqu'à 1 500 atmosphères. Ces courbes donnent un aperçu de l'augmentation du courant de chauffage nécessaire, lorsque la pression croît. Nous savons, par exemple, d'après les travaux de Stoliarov [16] et Johannin [20], que la conductibilité thermique des gaz ne dépend que peu de la pression, surtout aux hautes températures. L'accroissement important de la puissance du four nécessaire pour maintenir la température, lorsque la pression croît, est dû, comme l'ont montré Verechaguine et Kalachnikov [22], aux circulations de gaz entre les différentes pièces du four et aux mouvements de convection. Dans le cas de notre montage, on peut remarquer (fig. 18) que les

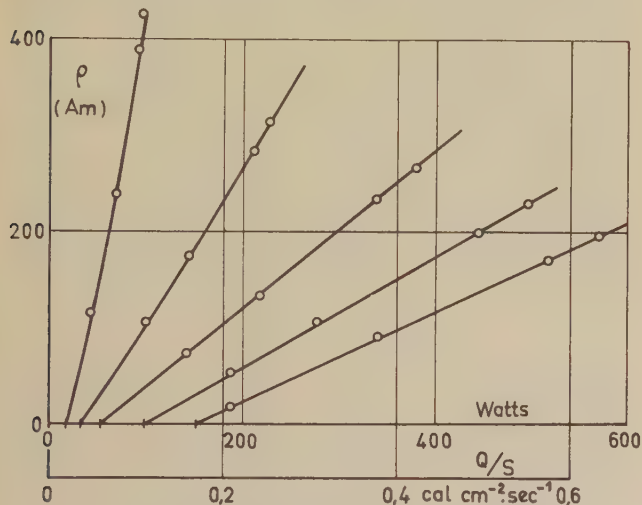


FIG. 18. — Linéarité de la puissance nécessaire en fonction de la densité en amagats.

augmentations de puissance nécessaires sont sensiblement proportionnelles à la densité relative de l'argon au centre du four. Sur la même figure, nous

avons porté le quotient $\frac{Q}{S}$ représentant les pertes

par seconde en calories par centimètre carré de surface extérieure du four. On peut constater, par exemple, pour $\rho = 200$ amagats, que, de 400 à 1 000 °C, les pertes croissent proportionnellement à la température; on a approximativement :

$$\Delta \left(\frac{Q}{S} \right) \text{ cal cm}^{-2} \text{ sec}^{-1} = A \cdot \Delta t.$$

D. — APPAREILLAGES ACCESSOIRES

1. — Robinets

Ceux-ci doivent être parfaitement étanches et avoir un presse-étoupe ne comportant pas de matières susceptibles de se dissoudre dans les gaz comprimés,

telles que les graisses. Nous en avons utilisé de trois sortes :

a) Des robinets d'un type construit par S. Robin [2] possédant un joint en plomb ou téflon auto-serrure, du type joint champignon, rendant toute fuite impossible. Le déplacement du pointeau entraîne le déplacement total du joint dont la surface de contact avec la paroi fixe d'acier est relativement grande. D'autre part, la poussée du gaz comprimé sur la surface totale du pointeau et du joint est supportée par la vis de manœuvre. En conséquence, il résulte que ces robinets deviennent très durs à manœuvrer au delà de 1 000 ou 1 500 kg/cm². Certains de ces robinets ont été réalisés en acier inoxydable pour les travaux sur les gaz corrosifs.

b) Des robinets américains Aminco de principe tout à fait ordinaire. Nous avons remplacé l'empilement de rondelles de cuir huilé constituant le joint autour du pointeau par un joint en téflon de 2 cm d'épaisseur disposé entre deux rondelles de cuivre à bords relevés et amincis évitant le fluage (comme au § B-2). Par suite de la forte compressibilité et malléabilité du téflon, il est possible, par préserrage, de créer dans celui-ci une pression interne nettement supérieure aux pressions de 2 500 atmosphères pour lesquelles ces robinets sont utilisés, sans que cela immobilise trop fortement la tige du pointeau qui traverse ce joint. Ces robinets se manœuvrent sans grand effort et nous ont donné satisfaction pour des pressions de 2 500 atmosphères sous presse étoupe et 6 000 atmosphères sous pointeau; cependant ils ne présentent pas les mêmes garanties d'absence de fuite que ceux réalisés avec des joints autoserrure.

c) Des robinets construits au laboratoire, selon les procédés de Epain, Johannin et Vodar, pour des pressions de 6 000 atmosphères. Ces robinets réunissent les qualités des deux précédents grâce à un joint autoserrure en T; ceci permet en effet une poussée faible du gaz sur la vis de manœuvre du pointeau, ce qui conserve une bonne maniabilité même sous fortes pressions.

2. — Manomètres

Les manomètres utilisés sont des manomètres à spirales, du type Bourdon. Ils proviennent de la maison Bourdon elle-même et de la Compagnie Suisse Haenni. Ils sont réétalonnés de temps en temps, soit directement à une balance de pression, soit à une jauge à manganine, elle-même étalonnée avec précision, soit encore, pour les pressions faibles, à un manomètre de même type réservé à cet emploi.

Souvent les manomètres de la maison Bourdon nous ont été livrés étalonnés à l'huile. Le nettoyage de l'intérieur de la spirale est délicat et s'effectue au moyen d'un petit dispositif permettant successivement, par simple manœuvre de quelques robinets en verre, de faire le vide dans la spirale du manomètre, de remplir celle-ci d'éther de pétrole propre diffusant dans l'huile qui y est contenue et d'aspirer

ensuite huile et éther de pétrole au moyen d'un piège à air liquide. On recommence l'expérience jusqu'à ce que l'éther de pétrole ressortant de la spirale ne laisse plus de traces graisseuses sur une feuille de papier.

Sur notre demande, la maison Haenni nous a fourni des manomètres à 100, 2 000, 5 000, 8 000 et 10 000 kg/cm² étalonnés avec de l'eau. L'extraction de cette eau est également nécessaire si l'on veut effectuer des expériences sur des métaux alcalins avec du gaz sec. On emploie le même dispositif que précédemment dans lequel on remplace l'éther de pétrole par de l'alcool méthylique, ou alors on soumet à plusieurs reprises le manomètre à des pressions de gaz carbonique, puis on y fait le vide. Les manomètres Haenni sont un peu plus précis que les manomètres Bourdon. Au delà de 2 500 kg/cm² nous n'avons utilisé que des manomètres Haenni gradués 0-8 000 et 0-10 000 kg/cm².

Jusqu'à 2 500 kg/cm², nous n'avons jamais eu de rupture de spirale. Par contre, vers 5 000 ou 6 000 kg/cm², il s'en est produit plusieurs malgré le rapport 3 qui existe entre les diamètres extérieur et intérieur de leur section. Lorsqu'on monte en pression, il se produit normalement une légère extension réversible de la spirale. Les couches de métal extérieures sont alors comprimées et les couches intérieures allongées. Latéralement, les déformations sont plus faibles mais, pour ces spirales à paroi épaisses, les efforts de cisaillement et d'arrachement sont beaucoup plus grands. C'est en effet latéralement et dans le sens longitudinal que se produisent les ruptures des spirales métalliques. Il arrive qu'un manomètre serve de nombreuses fois à 5 000 ou 6 000 atmosphères et que, par suite de vieillissement, d'écrouissage et de fatigue de l'acier, la rupture se produise vers 3 500 atmosphères. On peut éviter de telles ruptures en employant des aciers moins trempés, moins fragiles, mais alors les déformations ne sont plus rigoureusement réversibles : l'aiguille du manomètre ne revient plus exactement à son point de départ.

Pour les gaz corrosifs comprimés jusqu'à 800 kg/cm², on employait un manomètre à huile et un siphon à mercure ou bien des manomètres Bourdon en acier inoxydable.

Jusqu'à 3 000 kg/cm², les raccordements des manomètres aux autres pièces se font par joints écrasés du type Amagat et au delà par contact tranchant sans interposition de joint.

3. — Tubes de connexions

En général, nous employons des tubes simples en acier demi-dur (6,35 × 1,59 mm) raccordés, soit par brasure et joint Amagat ou par extrémité conique simple sur les appareillages à 1 500 atmosphères, soit par bicônes ou joints champignons sur les appareils à 6 000 atmosphères : ces divers modes de raccordement ont été décrits précédemment.

Pour les pressions les plus élevées, la marge de sécurité de ces tubes est relativement faibles, surtout

au voisinage des raccordements par bicônes, à cause du filetage pratiqué sur le tube. Nous n'avons eu cependant qu'une seule rupture. Les tubes soumis à des pressions de 2 500 à 6 000 atmosphères sont fixés par griffes et boulons, tous les 50 cm, à une chaîne raccordée en plusieurs points aux murs et aux bâtis métalliques, afin de prévenir les possibilités de fouettage d'un tube qui viendrait à se rompre.

Pour les manipulations de gaz corrosifs, qui ont été limitées à des pressions de 800 atmosphères, les tubes employés étaient, soit en acier inoxydable 18-8, soit en nickel.

4. — Nettoyage, recherche des fuites, lubrifiants

Toutes les pièces des différents appareillages sont nettoyées à l'éther de pétrole. Celles qui doivent entrer en contact avec les gaz comprimés sont ensuite étuvées pendant quelques heures entre 200 et 300 °C. Les tuyaux pour pressions moyennes, difficilement étuvables, sont chauffés au chalumeau jusqu'au rouge sombre après nettoyage chimique; ceux pour très hautes pressions ne sont soumis qu'à un chauffage de l'ordre de 150 °C pour éviter de modifier leur résistance mécanique.

Les fuites faibles doivent être détectées par immersion ou par badigeonnage avec une solution moussante à base de savon et de glycérine, mais nous n'avons employé que très rarement ce dernier procédé. Il a en effet pour inconvénient d'emplir les interstices et filetages de substances organiques très combustibles qui se durcissent sous forme d'un masticage étanche; avec de l'oxygène comprimé, il suffit alors d'une fuite en cet endroit pour provoquer un jet de flamme très dangereux, résultant de la combustion instantanée de plusieurs centimètres cubes d'acier.

Pour éviter le grippage des pièces d'acier propres et étuvées, et surtout des pièces d'acier inoxydable, on lubrifie les filetages avec une solution de graphite colloïdal ou de sulfure de molybdène selon les cas.

5. — Fixation des appareillages et protections

Les divers appareillages pour hautes pressions sont fixés sur des bâtis métalliques indépendants, facilement transportables et démontables. La figure 19 montre ainsi deux parties de nos appareillages précédemment décrits : à gauche l'appareillage de compression pour 1 500 atmosphères et à droite le surcompresseur de 2 500 à 6 000 atmosphères. On aperçoit dans ce dernier la seconde protection du réservoir à 6 000 atmosphères. C'est un tube en acier de 14 mm d'épaisseur, situé autour du bac de refroidissement et disposé en suspension souple afin de mieux utiliser son inertie en cas de rupture du réservoir et de sa première protection en acier inoxydable.

Autour de ces bâtis porteurs d'appareillages hautes pressions, ont été disposées des plaques de blindage partiellement mobiles en acier de 1 cm d'épaisseur et d'environ 3 mètres carrés de surface, égale-

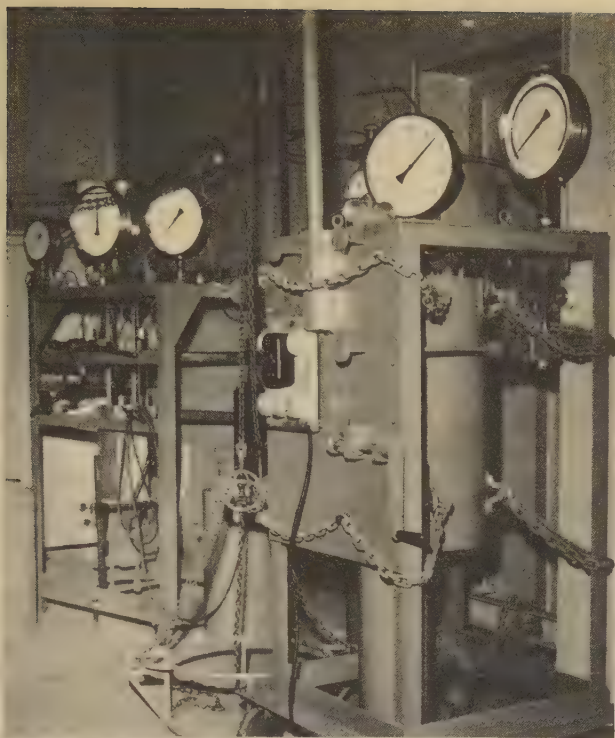


FIG. 19. — Vue d'ensemble des appareillages de compression des gaz à 1 500 et 6 000 atm.

ment fixées d'une manière solide et souple à la fois, mais qui ont été retirées pour prendre la photographie de la figure 19.

A la suite de plusieurs ruptures de manomètres hautes pressions et de leur boîtier en fonte, nous avons équipé nos manomètres à 8 000 et 10 000 atmosphères (utilisables normalement jusqu'à 5 000 et 6 000 atmosphères) d'un boîtier en acier doux de 1 cm d'épaisseur.

Devant les cadrans de manomètres, nous avons fixé des plaques de plexiglas de 4 cm d'épaisseur.

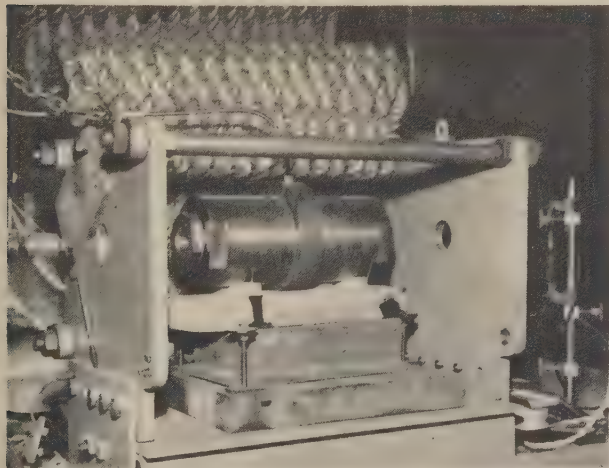


FIG. 20. — Blindage de la cuve pour mesures à 6 000 atm.

La cuve de mesures hautes pressions (fig. 20) est également protégée par des plaques en acier de 2 cm d'épaisseur et un rideau de cordage fixé par des tiges d'acier.

Le spectrographe aussi est protégé par une grande plaque d'acier, de 2 cm d'épaisseur, escamotable par pivotement sur charnières.

E. — MONTAGE OPTIQUE ET ÉTUDE DES SPECTRES

1. — Sources pour spectres continus

a) Dans le domaine visible, nous utilisons une lampe à filament de tungstène spiralé, dont les spirales sont très serrées, de 36 watts, alimentée par une batterie de 6 volts. L'intensité est maintenue constante par rhéostats, à 0,2 % près. Nous avons également employé, dans certains cas, une lampe à ruban de tungstène de 100 watts dont le primaire du transformateur est alimenté sur le secteur, mais la surcharge des lignes alimentant le laboratoire rendent difficile une bonne stabilisation.

b) Dans l'ultraviolet nous avons utilisé des tubes à hydrogène type Chalonge, à fenêtre de fluorine ou de quartz. Ces lampes sont généralement en pyrex. L'intensité du courant y est d'environ 150 milliampères, la stabilisation du courant primaire se fait par Réguvolt et l'intensité est maintenue constante à 0,5 % près par une self variable. Pour certaines expériences, nous avons également utilisé une lampe du même type, en quartz, dans laquelle l'intensité du courant était de 600 à 800 milliampères.

c) Spectres de raies pour étalonnage. On encadre le spectre à étudier par deux spectres d'étincelle entre électrodes de cuivre. Souvent, on superpose également au spectre étudié les raies d'un arc au mercure ou des raies de séries principales de métaux alcalins ou du thallium au moyen de lampes Osram, ces spectres de raies superposés ne donnant pratiquement pas de fond continu.

2. — Lentilles

Pour l'ultraviolet ce sont des lentilles simples en quartz ou en fluorine.

Pour le visible, ce sont des achromats ou des lentilles de quartz simple que l'on règle pour le domaine des longueurs d'onde étudié.

On emploie généralement deux lentilles : une entre la source et la cuve et une entre la cuve et le spectrographe. Avec les cuves de mesures ordinaires (décrites § A-3 et B-4), on fait converger le faisceau lumineux au centre de la cuve. La cuve à chauffage interne, étant donné sa faible ouverture, doit être traversée par un faisceau de lumière sensiblement parallèle.

Avec la cuve à réflexion pour très petites épaisseurs, on focalise le faisceau lumineux sur le miroir métallisé.

Enfin, pour la cuve de dix mètres, comme nous l'avons déjà dit, on focalise sur la fenêtre d'entrée, les miroirs concaves intérieurs reformant l'image sur la fenêtre de sortie.

3. — Spectrographes

Nous disposons au début de nos travaux de deux petits spectrographes :

— un petit Hilger pour l'ultraviolet, dont la dispersion est d'environ 30 Å/mm vers 2 500 Å ;

— un spectrographe de la Société Générale d'Optique (Huet, type A) pour le domaine visible. Il a une dispersion de 12 Å/mm vers 4 000 Å, 50 Å/mm vers 6 000 Å et 160 Å/mm dans la région de 7 800 Å.

Nous avons par la suite remplacé ces spectrographes par d'autres plus dispersifs :

— un Moyen Hilger pour la région 2 000-4 000 Å, dont la dispersion est de 10 Å/mm dans la région de 2 550 Å ;

— un spectrographe Hilger E 730. C'est un spectrographe à réseau concave de trois mètres de rayon de courbure. Un schéma simplifié de cet appareil est

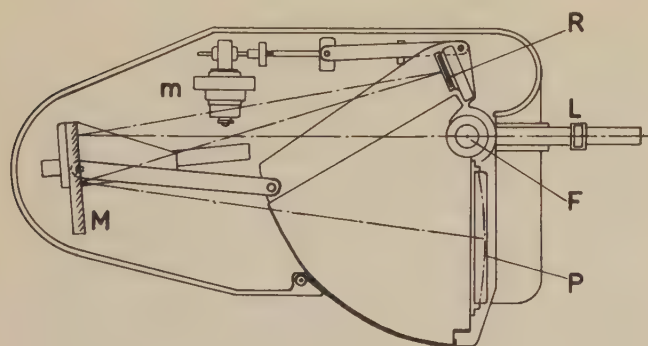


FIG. 21. — Schéma du spectrographe à réseau utilisé.

donné sur la figure 21. L'emploi d'un miroir plan M, situé approximativement à mi-distance entre les positions normales occupées par la fente et le réseau dans un montage Eagle, a permis au constructeur de réduire notablement la longueur de l'appareil et de placer près l'un de l'autre le réseau R, la fente F et le châssis porte-plaque P (pouvant contenir deux plaques 9 × 25 cm). Les changements de domaine spectral, entre 2 000 et 10 000 Å, d'ordre ou de position par rapport au réseau, s'effectuent automatiquement par la mise en fonctionnement du moteur m qui entraîne en même temps le déplacement du réseau, du miroir plan et de l'ensemble en forme d'arc de cercle qui porte le châssis porte-plaque et pivote autour d'une grosse charnière évidée sur l'axe de laquelle est située la fente F.

Le réseau a une surface rayée de 8 × 5 cm avec 14 400 traits au pouce, donnant une dispersion d'environ 6 Å/mm sur la plaque, avec un pouvoir de résolution théorique de 48 000 dans le premier ordre. Ce réseau est « blazé » dans le vert du second ordre.

Pour les trois premiers spectrographes les temps de pose sont mesurés avec un chronomètre à un cinquième de seconde près et sont toujours d'au moins 20 secondes.

Pour le E 730 à réseau, un « timer » adjoint au spectrographe actionne un obturateur électrique et permet ainsi une parfaite reproductibilité du temps de pose choisi.

4. — Plaques photographiques

Il en existe une grande diversité dans le commerce. Le choix est dicté par le domaine spectral, l'aspect qualitatif ou quantitatif des résultats escomptés, la rapidité de variation des bandes étudiées avec les températures et pressions d'expériences, la longueur des temps de pose que l'on peut être obligé de réduire (à cause de l'attaque des cuves par les corps étudiés) parfois au détriment de la qualité des mesures, en ayant recours à des plaques rapides mais trop contrastées. Nous citerons seulement celles que nous avons le plus couramment utilisées :

— Guillemot Superfulgur pour l'ultraviolet, sensibilisées avec une solution à 2 % de salicylate de sodium dans l'alcool méthylique :

— Ilford Ordinaires et Panchromatiques rapides ;

— Lumière Super-Panchro ;

— Kodak Limited N II et L II ;

— Eastman Kodak L I et L IV, dont la sensibilité est à peu près constante de 3 000 à 8 000 Å et M pour les longueurs d'ondes au delà de 8 500 Å.

5. — Etude des spectres

Les spectres à étudier sont enregistrés avec un microphotomètre Chalonge suivant une technique bien connue (voir par exemple Trehin [23]). Certaines mesures sont faites directement sur les enregistrements obtenus, par exemple la détermination des déplacements des maxima de certaines raies.

Généralement, on est amené à évaluer le coefficient d'extinction de la substance étudiée. Nous désignons celui-ci par ϵ .

En supposant que la loi de Lambert est vérifiée quelle que soit la pression, il est défini par :

$$\epsilon = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I},$$

où l est l'épaisseur de la substance absorbante, et I_0 l'intensité de la lumière émergente de la cuve vide (à part pour la cuve de 10 mètres dans laquelle on fait effectivement le vide dans certains cas, par exemple, lors des études sur l'oxygène, on mesure I_0 lorsque la pression dans la cuve est égale à la pression atmosphérique, l'absorption des gaz perturbateurs ou même de l'oxygène utilisés étant alors sensiblement nulle sous une épaisseur ne dépassant pas 50 cm).

I est l'intensité de la lumière émergente de la cuve remplie de la substance étudiée à la pression et à la température désirées.

L'expression $\log_{10} \frac{I_0}{I} = d$ est appelée densité optique de la substance. Le spectre à 1 atmosphère (intensité I_0) correspond à une densité optique nulle. La comparaison de I_0 et I s'effectue grâce à une gradation du noircissement de la plaque, obtenue en prenant sur la même plaque plusieurs spectres à une atmosphère, avec interpositions successives sur le faisceau lumineux de cinq grilles d'absorption de densité optique connue. Ces grilles sont celles qui ont été utilisées par Trehin [23], Vodar [24] et Robin [2]. Elles ont été mesurées avec précision par plusieurs méthodes [24]. Par interpolations linéaires entre les logarithmes des ordonnées obtenues sur les enregistrements au microphotomètres des spectres de grille, on obtient d et par suite ϵ .

Il a été montré par S. Robin [2] que la variation de réflexion sur les fenêtres de la cuve, à la séparation quartz-gaz comprimé provenant de la variation de l'indice du gaz que l'on comprime, n'est appréciable que pour les longueurs de cuves inférieures à 5 mm. Nous n'avons donc eu à en tenir compte que pour la cuve à réflexion, pour faibles épaisseurs décrite au paragraphe A-5.

Dans nos mesures de déplacements de raies spectrales, nous n'avons pas tenu compte de l'effet de température. Hull a étudié le phénomène sur des raies du potassium perturbées par l'azote et a alors trouvé que cet effet devenait négligeable à partir de 10 amagats. Nous avons nous-mêmes effectué quelques essais de mesures d'effets de température sur les perturbations du spectre ultraviolet du mercure entre 1 000 et 1 500 atmosphères, mais, avec nos dispositifs actuels, nous n'avons constaté que des variations inférieures aux limites d'erreurs. Dans nos résultats sur les perturbations de spectres de métaux alcalins et du mercure, nous avons donc considéré cet effet comme négligeable.

6. — Définitions

On sait que les raies et bandes spectrales ne sont pas monochromatiques. Leur intensité est répartie dans un certain domaine de longueur d'onde $\Delta\lambda$, en Å, ou de nombres d'ondes $\Delta\nu$ en cm^{-1} (si ν' est la fréquence, $\nu = \frac{\nu'}{c}$).

La représentation de l'intensité $I(\nu)$ en fonction de ν constitue ce que l'on appelle le profil de la raie ou de la bande. En réalité, nos études étant faites en absorption, nous appellerons variations d'intensités les variations du coefficient d'extinction ϵ . L'intensité totale, ou intensité intégrée de la raie ou de la bande étudiée, sera donc représentée par :

$$\int \epsilon(\nu) d\nu \text{ cm}^{-1}/\text{cm}.$$

Les déplacements des sommets des raies ou bandes seront donnés en Å ($\Delta\lambda$) ou cm^{-1} ($\Delta\nu_{\text{max}}$ ou $(\nu_0 - \nu)$).

La demi largeur d'une raie ($\Delta\nu_{1/2}$ en cm^{-1}) est généralement définie par l'équation :

$$I(\Delta\nu_{\text{max}} \pm 1/2 \Delta\nu_{1/2}) = \frac{1}{2} I(\nu_{\text{max}}).$$

Or cette définition implique que le profil de la raie soit parfaitement symétrique, ce qui n'est pas souvent le cas. Nous préférons définir cette demi largeur de la façon suivante : il existe de part et d'autre du maximum de la raie (ν_{max}) une valeur de ν pour laquelle $I_\nu = 1/2 I(\nu_{\text{max}})$. Soit, par exemple, ν_1 et ν_2 ces valeurs telles que $\nu_2 < \nu_{\text{max}} < \nu_1$; la demi largeur de la raie ou de la bande que nous donnerons sera représentée par la valeur :

$$\Delta\nu_{1/2} = (\nu_1 - \nu_2) \text{ cm}^{-1}.$$

Les mesures quantitatives de l'asymétrie ne jouent pas de rôle très important dans les théories actuelles, aussi ne ferons-nous que caractériser qualitativement celle-ci. Nous dirons, par exemple, qu'une bande est asymétrique vers les grandes longueurs d'ondes si la pente de l'aile du profil située vers le rouge est plus faible que la pente de l'aile se trouvant vers les courtes longueurs d'ondes, ou, plus simplement, si, parmi les valeurs de ν utilisées précédemment :

$$\nu_1 - \nu_{\text{max}} < \nu_{\text{max}} - \nu_2.$$

Pour représenter sous forme de courbes les perturbations produites dans le spectre des corps étudiés par la pression, la température ou les gaz étrangers, nous avons porté, par exemple, le déplacement ou la demi-largeur ou le coefficient d'extinction en fonction de la densité relative. On appelle densité relative, ou densité en amagats d'un gaz, la densité obtenue en prenant pour unité de densité, la densité de ce gaz à 0 °C et sous pression de 76 cm de mercure. Il est en effet plus correct aux pressions élevées de raisonner sur les densités relatives, qui sont proportionnelles aux nombres d'atomes ou de molécules introduits dans l'appareil, plutôt que sur les pressions qui sont une fonction rapidement variable du nombre d'atomes ou de molécules, dès que l'on dépasse une centaine d'atmosphères.

7. — Densités relatives et gaz utilisés

Les densités amagats des différents gaz en fonction de la température et de la pression des expériences ont été prises dans des travaux antérieurs ou déduites de ceux-ci par extrapolations ou interpolations.

Pour l'argon, nous avons utilisé les mesures de Bridgman [25] et celles de Michels [26], extrapolées par R. Bergeon à l'aide de la formule de Tait, ainsi que des valeurs calculées par S. Robin [2] à l'aide de la formule de Beattie et Bridgeman [27] et les mesures récentes de Lecocq [28] pour les hautes températures.

Pour l'azote, nous avons pris les valeurs données par Bartlett, Cupples et Trearmerne [29], par Michels et Wouters [30] et, pour les très hautes pressions, celles données par Benedict [31].

Les isothermes de l'oxygène sont celles publiées par Amagat en 1893 [32], extrapolées de 3 000 à 5 000 atmosphères.

Les densités de l'hydrogène ont été déduites des mesures de Michels et Goudekot [33].

Pour l'hélium, nous avons pris les isobares de Wiebe [34], les mesures de Bridgman [25] et celles de Michels et Wouters [35].

Gaz utilisés : Le gaz à comprimer est pris dans des tubes commerciaux à l'état le plus pur possible.

— L'azote, l'argon et l'oxygène nous ont été fournis par la Société « l'Air Liquide » après l'analyse. L'azote, dit azote R renferme, moins de 0,1 % d'oxygène et très peu d'argon. L'argon (catégories S ou T) renferme moins de 0,01 % d'oxygène et de 1 % d'azote.

— L'oxygène employé a subi un desséchage spécial, mais, en réalité, quelques manipulations effectuées à titre de comparaison avec de l'oxygène commercial ont donné des résultats tout à fait comparables.

— L'hydrogène est fourni par la Société « l'Oxydrique Française » et renferme plus de 99,9 % d'hydrogène, moins de 0,1 % d'oxygène et des traces très faibles d'azote.

— L'hélium provient de l'Ohio Chemical Company (U.S.A.). Son spectre, dans l'ultraviolet de Schumann, nous a montré qu'il ne renfermait qu'une très petite quantité d'oxygène, négligeable pour des travaux de spectroscopie dans le visible et le proche ultraviolet.

Nous avons vérifié, sous une épaisseur de 50 cm et une pression de 1 200 atmosphères, que tous ces gaz, à l'exception bien entendu de l'oxygène, avaient une densité optique inférieure à 0,1 dans l'ultraviolet proche, ce qui est négligeable pour les épaisseurs de quelques centimètres sous lesquels ces gaz sont utilisés.

II. — PERTURBATION DE RAIES ET BANDES DU SPECTRE DE METAUX ALCALINS, DU THALLIUM ET DU MERCURE PAR DES GAZ FORTEMENT COMPRIMÉS

A. — RÉSULTATS ANTÉRIEURS THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTAUX

Les modifications des raies ou bandes du spectre de certains métaux, résultant de collisions entre des atomes de métal et d'autres particules, sont intéressantes pour rendre compte de la perturbation des niveaux d'énergie. Appuyées sur de nombreux résultats expérimentaux, effectués à des pressions variant de quelques centièmes à quelques dizaines d'atmosphères, les études des variations des forces interatomiques et intermoléculaires, en fonction de la

distance r séparant atomes ou molécules, ont pris une importance sans cesse croissante depuis un demi-siècle.

Il n'est pas possible de rappeler ici tous les travaux théoriques et expérimentaux effectués jusqu'à maintenant. Nous renvoyons pour cela aux revues publiées par Weisskopf [36] en 1933, Margenau et Watson [37] en 1936, Schulz [38] et Finkelburg [39] en 1938, Budini [40] en 1939 et Unsöld [41] en 1943. Ces revues ont été récemment complétées par quelques mises au point bibliographiques parues pendant le cours de nos travaux : citons en particulier celles de Sobelman [42] en 1954, Robin [43] en 1956 et enfin l'exposé plus détaillé de Ch'En [44] en 1957. Une partie de nos travaux, que nous allons exposer, est d'ailleurs mentionnée dans ces trois dernières revues.

1. — Données théoriques antérieures relatives à la perturbation des raies par les gaz étrangers

a) *Type de forces à considérer.* — La largeur naturelle des raies et l'élargissement par effet Doppler (voir par exemple [39] et [45]) deviennent très vite négligeables devant les effets de densité, lorsque la pression croît, et nous n'en tiendrons pas compte.

Dans nos conditions expérimentales, les atomes métalliques sont de l'ordre de 10^3 à 10^6 fois moins nombreux que les atomes perturbateurs étrangers neutres.

Les forces de résonance en $\frac{1}{r^3}$, s'exerçant entre atomes métalliques de même nature, seront relativement peu importantes par suite de la faible probabilité de rencontre de ces atomes dans le mélange gazeux étudié. L'élargissement résultant de ces forces, proportionnel au nombre d'atomes susceptibles de produire ce phénomène de résonance (voir Fursow et Wlassow [46]), sera donc négligeable.

Les particules perturbatrices étant neutres, les interactions se calculent en introduisant les forces de Van der Waals. Diverses interprétations de ces forces ont été proposées. Comme le montre, par exemple, E. Darmon [47], les forces de Keesom et Debye sont négligeables dans le cas des gaz neutres employés et les forces attractives à considérer dans notre cas sont les forces de dispersion de London [48]. Ces forces sont additives. Les calculs conduisent à une expression des forces attractives de Van der Waals qui, en première approximation [49], est de la forme :

$$\varepsilon = -\frac{3}{4} \frac{hc \nu_0 \alpha^2}{r^6} = -\frac{C}{r^6}.$$

b) *Théories des chocs.* — Les premières idées ont été données par Lorentz [50]. L'auteur considère qu'un atome absorbe ou émet la fréquence ν' pendant le temps τ séparant deux chocs. Chaque collision arrête complètement la radiation, l'énergie de vibration étant transformée en énergie cinétique. Or

τ varie selon une loi de probabilité autour d'une valeur moyenne τ_0 et il s'ensuit un étalement des fréquences ν' autour de la valeur moyenne ν'_0 . L'analyse de Fourier de la variation d'amplitude du moment électrique en fonction du temps conduit à une répartition d'intensité :

$$I(\nu') = \frac{\text{Constante}}{(\nu' - \nu'_0)^2 + \left(\frac{1}{2\tau_0}\right)^2}. \quad (1)$$

En posant : $\int I\nu' d\nu' = 1$, la constante vaut : $\frac{1}{2\pi^2\tau_0}$ et la formule (1) définit une demi-largeur : $\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi\tau_0 C} \text{ cm}^{-1}$.

D'après la théorie cinétique des gaz, le nombre de collisions par seconde $\frac{1}{\tau_0}$ vaut : $\pi\delta^2\bar{v}n$, où δ est le « diamètre de choc », $\bar{v}$ la vitesse relative moyenne des particules et n le nombre de particules par cm^3 . On a ainsi :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{\delta^2 \bar{v} n}{C} \text{ cm}^{-1}. \quad (2)$$

D'autre part :

$$\bar{v} = \frac{2}{\pi} (2\pi kT)^{1/2} \frac{(m + M)^{1/2}}{mM}, \quad (3)$$

où m et M sont les masses respectives des particules perturbées et perturbatrices.

Des équations (2) et (3), on obtient :

$$\delta^2 = \frac{\pi C (\Delta\nu_{1/2})}{2n(2\pi kT)^{1/2}} \left(\frac{mM}{m + M} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Connaissant δ , on peut calculer $\Delta\nu_{1/2}$ et inversement, $\Delta\nu_{1/2}$ provenant des travaux expérimentaux peut permettre de calculer le « diamètre de choc ». Les valeurs de δ obtenues à partir des profils expérimentaux sont généralement supérieures à celles prévues par la théorie cinétique des gaz, tout en restant cependant du même ordre de grandeur.

On déduit de cette théorie de Lorentz que l'intensité totale de la radiation devrait diminuer quand la raie s'élargit (c'est-à-dire quand n croît), or cela n'a été observé que très rarement (voir par exemple Margenau [37]).

Lenz [51], Kallmann et London [52] montrent que la théorie de Lorentz peut être maintenue en modifiant la notion de diamètre de choc ρ . Ils admettent que la radiation ne s'arrête pas au moment du choc, mais qu'un changement de phase se produit lors du rapprochement de la particule perturbatrice [53]. Ils définissent δ comme la distance de séparation entre deux atomes (perturbé et perturbateur) correspondant à un déphasage d'une certaine valeur φ . Weisskopf [54] a proposé le calcul de δ de la façon suivante :

$$\varphi = \int_{-\infty}^{+\infty} 2\pi C \Delta\nu dt. \quad (5)$$

Comme nous l'avons vu précédemment, les forces attractives de Van der Waals sont proportionnelles à $\frac{1}{r^6}$.

$$\Delta\nu = \frac{1}{C} \cdot \frac{b}{r^6} \text{ cm}^{-1}.$$

L'égalité (5) devient :

$$\varphi = 2\pi b \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(\bar{v}^2 t^2 + d^2)^3} = \frac{3}{4} \pi^2 \frac{b}{\bar{v} d^5}. \quad (6)$$

Weisskopf prend alors pour δ la valeur de d telle que : $\varphi_0 = 1$. Cela donne :

$$\delta \simeq d = \left(\frac{3}{4} \pi^2 \frac{b}{v} \right)^{\frac{1}{5}}. \quad (7)$$

En portant cette valeur de δ dans (2), on trouve :

$$\Delta\nu_{1/2} = 2,2 b^{\frac{2}{5}} v^{\frac{3}{5}} n \frac{1}{C} \text{ cm}^{-1}. \quad (8)$$

D'autres auteurs ont considéré qu'il y avait « choc optique » pour des valeurs de φ différentes de 1. Ainsi, Kuhn [55] a pris $\varphi_0 = \pi$, Burkhardt [56] trouve $\varphi_0 = 1,1$ et Lindholm [53] montre que la valeur $\varphi_0 = 0,61$ est préférable. Cela revient à modifier le facteur 2,2 de (8).

La théorie des chocs exposée ci-dessus peut rendre compte d'élargissements de profils symétriques, mais pas des déplacements et asymétries. Cela tient en partie à la simplicité des hypothèses utilisées. Par exemple, les perturbations donnant les déphasages $\varphi < \varphi_0$ sont négligées, et celles produisant $\varphi > \varphi_0$ sont considérées comme étant équivalentes, ce qui ne saurait être rigoureux. De plus, le caractère arbitraire de la valeur adoptée pour φ_0 , variable selon les auteurs, montre que l'on ne peut pas espérer obtenir plus que l'ordre de grandeur des élargissements.

Les travaux plus complets effectués par Lenz [57], Burkhardt [56], Lindholm [53, 58], ainsi que ceux de Foley [59] et Anderson [60], utilisant la théorie des corrélations, conduisent à des données plus conformes aux résultats expérimentaux. Ces travaux conduisent en effet à des profils asymétriques, avec des déplacements et élargissements linéaires, en fonction de la densité du gaz perturbateur.

c) *Théories statistiques.* — On peut attaquer le problème de l'influence de la pression en partant d'un autre point de vue. On suppose que l'atome émetteur se trouve dans un champ extérieur produit par l'ensemble des atomes perturbateurs se trouvant dans le voisinage. Le caractère de ce champ dépend du type des particules qui entourent l'atome, de leur densité et de leurs vitesses. La présence d'un champ provoque une modification de la fréquence ν'_0 qui serait émise par l'atome non perturbé. On admet, d'autre part, que ce champ est quasi-statique relativement à la fréquence émise ν' , c'est-à-dire que la position des atomes reste pratiquement inchangée pendant la durée d'une transition électronique (Prin-

cipe de Franck-Condon). On suppose également le phénomène comme adiabatique, c'est-à-dire que l'équilibre thermique n'est pas modifié pendant la transition.

Pour un seul atome perturbateur situé à la distance r de l'atome perturbé, nous obtiendrons la fréquence :

$$\Delta \nu_r = \nu_r - \nu_0 = \frac{1}{h} (\Delta E_2 - \Delta E_1),$$

ΔE_1 et ΔE_2 étant les variations d'énergie potentielle provenant de la perturbation des états normal et excité de la particule perturbée.

Or nous avons vu précédemment que les ΔE sont de la forme $\frac{-C}{r^6}$, d'où :

$$\Delta \nu_r = \frac{C_1 - C_2}{h} \cdot \frac{1}{r^6} = \frac{b}{r^6}.$$

Les forces de dispersion de London étant additives, on peut écrire la même chose dans le cas où un nombre i de perturbateurs étrangers environne et perturbe la particule optiquement active. On obtient une expression de ν' de la forme :

$$\nu' = \nu_0 + b \sum i \left(\frac{1}{r_i} \right)^6.$$

Pour plus de détails, voir par exemple les travaux de Kuhn et London [55, 61, 62].

A partir de ces hypothèses, Margenau [63] a calculé que :

$$I_\nu = \lambda [C(\nu_0 - \nu)]^{-\frac{3}{2}} = e^{-\frac{\pi \lambda^2}{(\nu_0 - \nu)^3}}, \text{ pour } \nu > \nu_0,$$

$$\text{et : } I_\nu = 0, \text{ pour } \nu < \nu_0,$$

$$\text{avec : } \lambda = \frac{2}{3} \pi (-b)^{\frac{1}{2}} n.$$

Le profil représenté par I_ν est asymétrique et la position du maximum $\nu_{\max}$ est différente de ν_0 . On obtient un élargissement et un déplacement représentés par :

$$\Delta \nu_{1/2} = \frac{1}{C} \cdot 0,8 \pi^3 |b| n^2 \text{ cm}^{-1},$$

et :

$$\nu_0 - \nu_{\max} = \frac{1}{C} \left(\frac{2}{3} \pi \right)^3 |b| n^2 \text{ cm}^{-1}.$$

La demi-largeur et le déplacement du maximum seraient ici proportionnels au carré du nombre de particules par centimètre cube, c'est-à-dire au carré de la densité relative ρ du gaz perturbateur.

d) *Relations entre ces deux types de théories.* — Margenau et Watson [37] ont exposé les liaisons existant entre la théorie des chocs et la théorie statistique. Ils considèrent que ces théories sont toujours valables simultanément. La théorie des chocs donnerait des résultats valables aux basses pressions, et la théorie statistique s'appliquerait aux cas des densités plus fortes pour lesquelles on peut supposer

la particule perturbée entourée de nombreux atomes perturbateurs. Divers auteurs ont essayé de calculer la densité relative pour laquelle les perturbations seraient comparables avec l'une ou l'autre théorie et sont arrivés parfois à de bonnes concordances [56, 64]. Margenau et Watson [37] prévoient une prédominance de la théorie statistique vers 50 amagats.

La question d'applicabilité de l'une ou l'autre théorie a également été discutée par Foley [59] et Mandelstam [65]. Unsöld [66], en se basant sur un certain nombre d'autres travaux, a montré (voir par exemple Sobelman [42]), que, dans l'aile de la raie, assez loin du sommet, la distribution des intensités correspond à la théorie statistique, alors que, pour le centre de la raie, la théorie des chocs est fondée. Cela donne une idée de la complexité de la perturbation et des difficultés de définir nettement et simplement le domaine de validité de la théorie des chocs et de la théorie statistique.

Nous ne parlerons pas ici des importants travaux de Lindholm [58], Foley [59], Margenau [67], Holstein [68], Plass et Warner [69], Fermi [70], Firsov [71, 72], Jablonski [73] et Van Vleck [74, 75], ni les études récentes de Takeo et Ch'En [76] et de Breene [77] sur les profils des raies et bandes spectrales, cela nécessiterait un trop long développement.

Disons seulement que, comme cas particulier des solutions de caractère plus général exposées dans plusieurs de ces travaux, il est possible parfois, en faisant des hypothèses simplificatrices, de retrouver des formules analogues à celles données par les théories des chocs et théories statistiques.

2. — Résultats expérimentaux

a) *A faibles pressions.* — Des études expérimentales de perturbations de raies spectrales de métaux par effet de pression ont été effectuées depuis longtemps et il semble que les premières soient dues à Humphreys et Mohler [78] et datent de 1896.

Depuis, de nombreux travaux ont été publiés dans ce domaine, mais ils sont restés généralement limités à des pressions de l'ordre de quelques dizaines d'atmosphères, sauf au cours de ces dernières années où des pressions plus élevées ont été utilisées par quelques auteurs.

Nous citerons très succinctement quelques-uns des principaux travaux et renverrons pour plus de détails aux revues bibliographiques citées au début de ce chapitre. Les métaux alcalins et le mercure ont été beaucoup plus étudiés que les autres métaux. Les raies D du sodium ont été étudiées par Margenau et Watson [79], Kleman et Lindholm [80] et Minkovski [81]. Les élargissements sont proportionnels à la densité du gaz perturbateur. Il en est généralement de même pour les déplacements, sauf dans quelques cas où ils croissent un peu plus vite que ρ .

Avec le potassium, des études semblables ont été faites jusqu'à quelques dizaines d'atmosphères par Watson et Margenau [82], puis avec plus de précision par Hull [64]. Les perturbations observées va-

rient un peu plus rapidement que ne le prévoit la théorie des chocs. Hull [83] a également mesuré l'effet de température : celui-ci devient rapidement négligeable quand la pression croît.

Les deuxième et troisième doublets du césium, perturbés par différents gaz, ont été étudiés jusqu'à 4 atmosphères par Führtbauer [84, 85].

Il convient de citer à part les travaux de Ch'En et ses collaborateurs. Ceux-ci ont en effet effectué de nombreuses mesures de déplacements, élargissements, asymétries sur plusieurs termes des séries principales des spectres de différents métaux alcalins perturbés par divers gaz étrangers. Ils ont également fait d'intéressantes observations sur les bandes « satellites » apparaissant sous pression. Il s'agit surtout de travaux à faibles pressions, mais certaines mesures ont cependant été faites à plus de 100 atmosphères. Selon les cas, les déplacements et élargissements croissent soit linéairement avec la densité, soit un peu plus vite que celle-ci. Plutôt que de donner le détail des références, il est préférable de renvoyer à la revue récente de Ch'En [44], où celui-ci a donné une analyse complète de ses résultats. Nous devons également à Ch'En une étude de l'élargissement et de l'asymétrie vers le bleu des raies de résonance du potassium perturbées par la vapeur de rubidium jusqu'à une pression de 150 mm de mercure [86].

La perturbation de la raie 2 537 Å du mercure par les gaz étrangers a été étudiée jusque vers 50 amagats par Führtbauer, Joos et Dinkelaker [87]. Les déplacements et élargissements sont trouvés proportionnels à la densité ρ . Ces travaux ont été plus tard complétés par Kuhn [61], Ruhmkorf [88] et Kushnikov [89] qui apportent des renseignements plus précis, notamment sur les perturbations des ailes de la raie. S. Robin a récemment fait une étude semblable pour la raie 1 850 Å [90].

De nombreuses mesures ont également été faites sur la vapeur de métal pur (métaux alcalins et mercure). Nous noterons, par exemple, celles de Tomiser pour Na [91] et K [92], Ch'En [93] et Tomiser [94] pour Rb, Gregory pour Cs [95] et, pour Hg, Kuhn [61], Ruhmkorf [88] et S. Robin [96]. Dans ce cas, les élargissements sont plus importants que lorsqu'ils sont dus à des gaz étrangers [46], mais les déplacements sont faibles. Ces perturbations ne varient pas toujours linéairement avec la pression.

On pourrait citer également ici les perturbations de raies du Krypton de 0,1 à 20 mm, étudiées par Jackson [97], et qui donnent, malgré les très faibles pressions, des déplacements quadratiques en fonction de la densité.

Quelques mesures ont été faites sur d'autres métaux, par exemple par Krefft et Rompe [98] sur le thallium, Ch'En [99] sur l'argent et le plomb. Les résultats sont comparables à ceux obtenus avec les métaux alcalins et le mercure.

Au cours de tous ces travaux, de nombreuses remarques ont été faites sur l'asymétrie des raies et la comparaison des comportements de deux compo-

santes d'un même doublet (Margenau [79], Petermann [100], Ny et Ch'En [101]). Il a également été mis en évidence qu'une ou deux bandes diffuses apparaissent près de certaines raies étudiées lorsque la pression croît, généralement vers les courtes longueurs d'ondes, mais aussi parfois vers les grandes (voir par exemple Oldenberg [102], Preston [103], Kuhn [61], Krefft et Rompe [98], Ch'En [44] et Robin [104]).

b) *A hautes pressions.* — Ces travaux sont peu nombreux et, à part les études sur les mélanges Na-A jusqu'à 1 000 atmosphères faits par S. Robin [105], ils sont postérieurs aux travaux que nous allons exposer. Pour la raie 2 537 Å du mercure, les principaux sont ceux en absorption de de Kluiver avec l'hélium [106], l'argon et le néon [107] comprimés jusqu'à 1 500 atmosphères et ceux de Welsh sur la réflexion sélective [108]. Très récemment, Si. et S. Robin ont effectué, à l'aide d'un spectrographe à vide [104], une étude sur la raie 1 850 Å du mercure, perturbée par des gaz étrangers comprimés jusqu'à plusieurs centaines d'atmosphères.

B. — NOS TRAVAUX SUR LES PERTURBATIONS DES SPECTRES D'ABSORPTION DE CERTAINS MÉTAUX ALCALINS, DU THALLIUM ET DU MERCURE PAR DES GAZ ÉTRANGERS FORTEMENT COMPRIMÉS

1. — Préparation des cuves renfermant le métal étudié [109]

a) *Potassium.* — Le potassium pur, distillé est coulé dans un tube de 2 mm environ de diamètre intérieur. Une portion de ce tube est introduite dans une éprouvette (1) reliée à une cuve à fenêtres planes soudées en pyrex (2) (voir fig. 22). Par distilla-

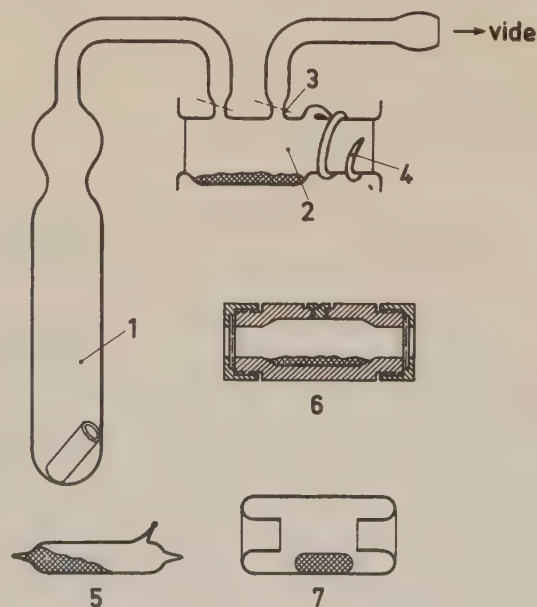


FIG. 22

tion, le potassium est introduit dans la cuve que l'on ferme sous vide (3). Au moment de l'emploi, on ouvre l'extrémité du capillaire (4) dans une atmosphère d'argon et on introduit la petite cuve en verre dans une cuve hautes pressions, elle-même parcourue par un courant d'argon. Le rôle du capillaire est d'éviter la sortie de potassium de l'ampoule et l'entrée d'oxygène pendant la mise en place dans la cuve hautes pressions.

La longueur intérieure des cuves et de l'ordre de 4,5 cm.

b) *Rubidium et césium*. — Au début de nos expériences, nous avons préparé nous mêmes Rb et Cs à partir de leur chlorure, en chauffant celui-ci avec de la poudre de calcium, puis nous avons utilisé Rb et Cs fournis par la maison Prolabo.

Après plusieurs distillations, le métal est introduit, toujours sous vide, dans des ampoules présentant une pointe fragile (5, fig. 22). Le procédé de remplissage des cuves est ensuite le même que pour le potassium, en introduisant dans l'éprouvette (1) une ampoule (5) dont la pointe est brisée sous vide par renversement de l'appareillage.

Les métaux alcalins attaquant très vite le verre aux hautes températures, nous avons également utilisé pour le césium une cuve métallique, à fenêtres amovibles en magnésie ou en corindon rendues étan-

ches par contact optique (6), dont le remplissage s'effectue dans une atmosphère d'argon.

c) *Thallium*. — On introduit directement une parcelle de métal dans les petites cuves de 8 mm de diamètre, dont nous avons parlé lors de la description de la cuve à chauffage interne.

d) *Mercure*. — Une goutte de mercure très pur est déposée dans un manchon en pyrex que l'on introduit dans une cuve hautes pressions entièrement en acier inoxydable et dont les joints sont en argent ou en fer extra doux. Les bords retournés du manchon (7, fig. 22) empêchent la goutte de mercure de se répandre dans la cuve métallique et, entre autre, d'entrer en contact avec les joints d'argent.

2. — Métaux alcalins et thallium

a) *Perturbation des raies de résonance de K, Rb et Cs par A, N² et He [110]*. — Les différentes courbes groupées figure 23 représentent les déplacements en fonction de la densité relative. Afin d'obtenir, pour les raies étudiées, une absorption correcte sur la plaque photographique lorsque la pression croît de 1 à 1 300 atmosphères, nous avons dû faire varier la température d'environ 110 à 250 °C pour le rubidium et le césium, et de 180 à 320 °C pour le potassium.

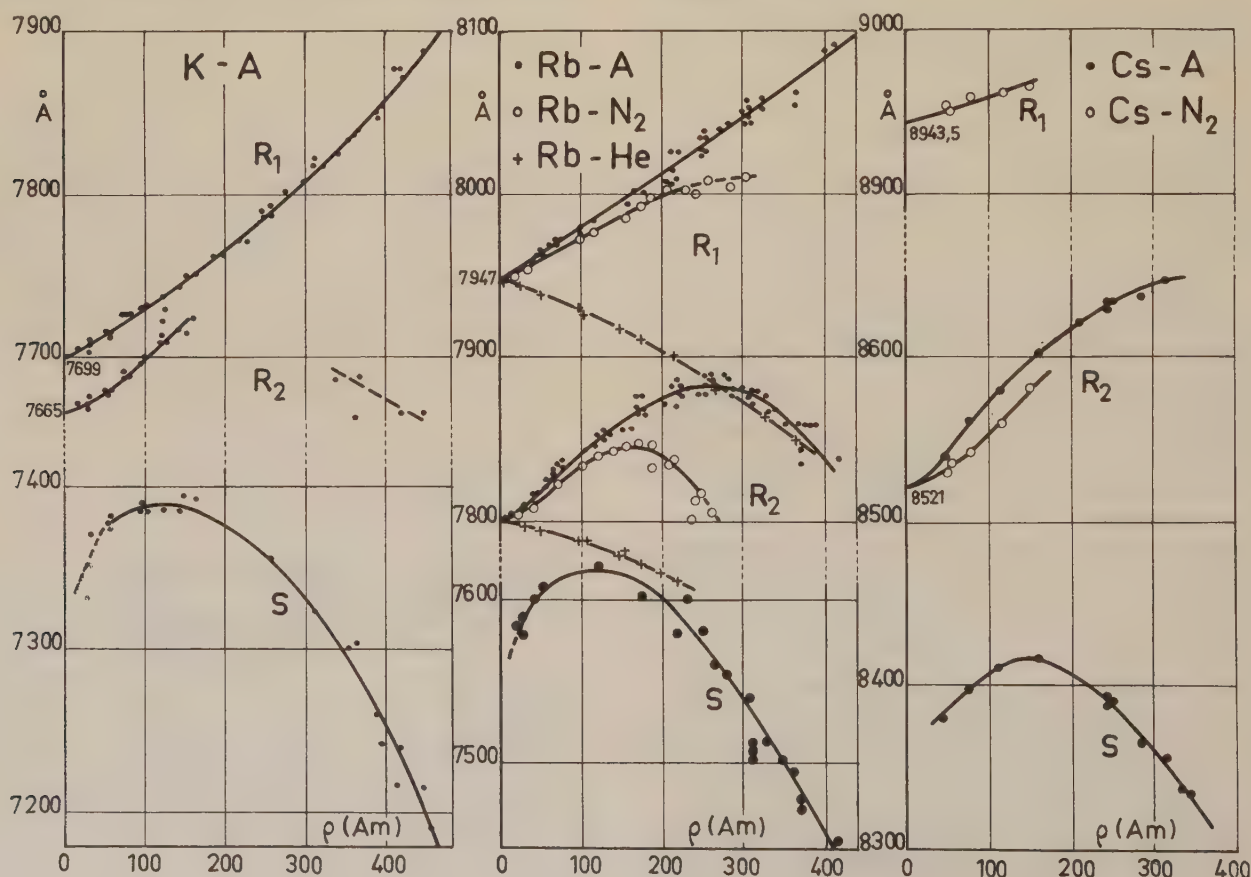


FIG. 23. — Déplacement des raies de résonance et bandes satellites de spectres de métaux alcalins.

1°) *Déplacement des raies γ 947 Å et γ 800 Å de Rb par He comprimé.* — Dès l'origine, les deux courbes relatives à cette perturbation indiquent un déplacement vers les courtes longueurs d'onde presque proportionnel à la densité relative de l'hélium (un peu plus rapide cependant au-delà de 150 amagats). Le déplacement de la composante $^2P_{1/2}$ est supérieur à celui de la composante $^2P_{3/2}$. On trouve, en moyenne, entre 1 et 250 amagats :

$$0,39 \text{ cm}^{-1}/\text{amagat et}$$

$$0,26 \text{ cm}^{-1}/\text{amagat.}$$

Etant donné que les courbes de déplacement ne sont pas tout à fait rectilignes, les valeurs données ci-dessus sont un peu trop fortes aux faibles densités et un peu trop faibles aux densités élevées.

2°) *Déplacement des raies de résonances de K, Rb et Cs par A et N² comprimés. Différence de comportement des deux raies de chaque doublet. Inversion du sens de déplacement.* — Ces différentes perturbations sont examinées ensemble car elles présentent de nombreuses analogies.

Les composantes $^2P_{1/2}$ de K, Rb et Cs se déplacent vers les grandes longueurs d'ondes, au fur et à mesure que croît la densité ρ . Ces déplacements $\Delta\nu$ sont un peu plus rapides que ne le laisserait prévoir une loi linéaire en fonction de ρ , mais beaucoup moins importants que s'ils obéissaient à une loi en ρ^2 comme prévu par la théorie statistique de Margenau. On observe ainsi des déplacements atteignant de 160 à 200 Å pour 450 amagats. Le déplacement moyen pour les raies $^2P_{1/2}$ de K et Rb perturbées par l'argon entre 1 et 400 amagats, est d'environ $0,65 \text{ cm}^{-1}/\text{amagat}$. La valeur 0,32, donnée par Ch'En [44] pour les densités relatives inférieures à 10 est assez différente; cela tient au fait que la loi de déplacement n'est pas tout à fait linéaire, surtout aux densités inférieures à 30 ou 50 amagats. Avec l'azote, les déplacements sont un peu plus faibles qu'avec l'argon.

Pour les composantes $^2P_{3/2}$, on constate, aux densités inférieures à 160 amagats, que les déplacements sont de même sens que pour les composantes $^2P_{1/2}$. Ces déplacements sont un peu plus importants que pour les composantes de plus grandes longueurs d'ondes; ainsi dans le cas Rb-A on trouve, à 160 amagats, un déplacement de 70 Å pour la composante 7800 Å et 50 pour la composante 7947 Å du même doublet. Au plus hautes densités, on obtient un retour des maxima des composantes $^2P_{3/2}$ vers les courtes longueurs d'ondes. Ce cas, particulièrement net avec le rubidium, semble le premier exemple observé de renversement du sens de déplacement d'une raie spectrale par effet de la pression d'un gaz étranger.

3°) *Inversion du rapport des intensités des maxima des deux composantes d'un même doublet lorsque la pression croît.* — Lorsque la pression croît, la composante de plus courte longueur d'onde $^2P_{3/2}$, initialement plus intense que la composante $^2P_{1/2}$, devient rapidement plus faible. La figure 24 représente quel-

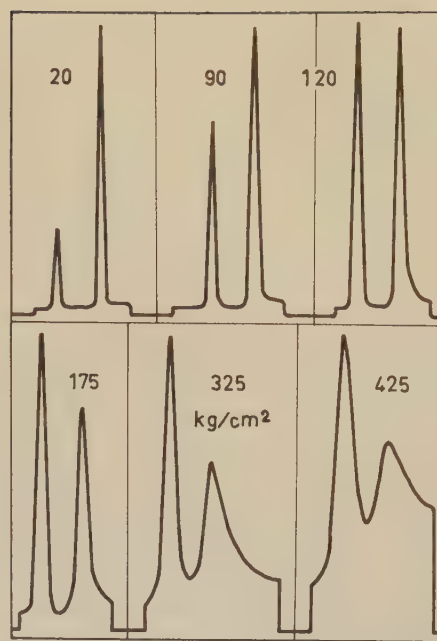


FIG. 24. — Inversion des intensités des maxima des deux composantes du second doublet du rubidium perturbé par l'hélium.

ques enregistrements microphotométriques illustrant ce phénomène dans le cas Rb-He (la sensibilité est différente, mais le grandissement est le même). Le rapport des densités optiques $\frac{d(^2P_{3/2})}{d(^2P_{1/2})}$ est environ 1,4 à 20 atmosphères, 1 à 100 atmosphères, puis varie moins vite et tend à se stabiliser vers la valeur 0,7 entre 300 et 500 atmosphères. Cette variation du rapport des intensités peut être rapprochée de l'élargissement plus rapide, tout au moins aux basses pressions, de la composante de plus courte longueur d'onde $^2P_{3/2}$ signalée par Ch'En; cependant, cette différence d'élargissement ne semble pas suffisante pour expliquer ce genre d'inversion.

Des phénomènes analogues ont été constatés pour les perturbations du rubidium par l'argon et l'azote et du potassium par l'argon.

4°) *Asymétries.* — Aux hautes pressions, les énormes élargissements des raies ne nous ont pas permis d'étudier systématiquement les asymétries. Néanmoins, les enregistrements microphotométriques montrent, lorsqu'aucune raie ou bande voisine n'apporte de perturbation, que, jusqu'à 500 atmosphères environ, il existe une légère asymétrie du même côté que celui du déplacement de la raie. Vers 800 à 1 200 atmosphères, les raies de résonance deviennent des bandes très larges et, généralement, les deux composantes se perturbent mutuellement, rendant très difficiles les mesures de demi-largeurs et les tracés de profils.

5°) *Effet de température.* — L'attaque des cuves par le métal alcalin rend impossible les expériences sur des vapeurs non saturantes de métal. Nous som-

mes obligés d'avoir toujours du métal en excès dans la cuve. De ce fait, il n'a pas été possible d'étudier systématiquement l'effet de température sur les raies perturbées. Cependant, des expériences effectuées avec des cuves de 5 et 20 cm ont permis avec le potassium de prendre des spectres à 230 et 280 °C, pour une même densité d'argon de 300 amagats; les déplacements observés sont sensiblement les mêmes. S'il y a un effet de température, il doit être inférieur à l'erreur de nos mesures. Ceci serait en accord avec les travaux de Hull [83] qui a effectué quelques mesures jusqu'à 15 atmosphères dans le cas potassium-azote et trouve que, si un effet de température existe aux très basses pressions, il devient négligeable au-delà d'une dizaine d'atmosphères.

b) *Bandes « satellites » diffuses apparaissant près des raies de résonance des métaux alcalins étudiés ci-dessus.* — Nous savons que divers auteurs ont signalé, près de certaines raies, l'apparition de bandes nouvelles, dites « satellites », dont l'intensité croît avec la pression. Nous avons trouvé une bande satellite près des raies de résonance de K, Rb et Cs et du côté des courtes longueurs d'ondes par rapport à celles-ci, avec, comme gaz perturbateur, A, N² et He (dans les cas de Rb et Cs, ces bandes ont été retrouvées très récemment par Ch'En et Jefimenko [110, 111] aux basses pressions).

1°) *Sens de déplacement* [112]. — Nos mesures de la position des maxima aux hautes pressions ont permis de mettre en évidence un déplacement de ces bandes en fonction de la densité relative. Les courbes représentant ce phénomène, avec l'argon comme gaz perturbateur, ont été portées sur la figure 23 (courbes S). Aux basses pressions, ces bandes, dans les conditions de nos expériences, étant très faibles nous n'avons pas pu déterminer l'origine des courbes de déplacement. Lorsque la densité croît, les déplacements ont lieu vers les grandes longueurs d'onde, puis il y a inversion du sens de déplacement et retour de la bande vers le bleu. Cette inversion se produit entre 100 et 150 amagats dans les cas présents (K, Rb et Cs perturbés par A). Avec l'azote comme gaz perturbateur, on trouve un phénomène analogue, mais les bandes satellites sont situées plus loin des raies de résonance.

Avec l'hélium, cette bande n'a pu être pointée qu'à partir de 100 amagats. Elle se déplace alors vers le bleu comme les précédentes et se situe dans le cas du rubidium vers 7 250 Å à 300 amagats.

2°) *Accroissement d'intensité et élargissement.* — Les bandes satellites (S), aux faibles pressions, ont une intensité très faible par rapport aux raies de résonance auxquelles elles correspondent. Leur importance par rapport aux raies R₁(²P_{1/2}) et R₂(²P_{3/2}) croît au fur et à mesure de l'augmentation de la pression du gaz perturbateur. La figure 25 montre cet accroissement rapide de la bande S dans le cas Rb-A. On constate également sur cette figure que R₂ est plus intense que R₁ aux basses pressions et moins

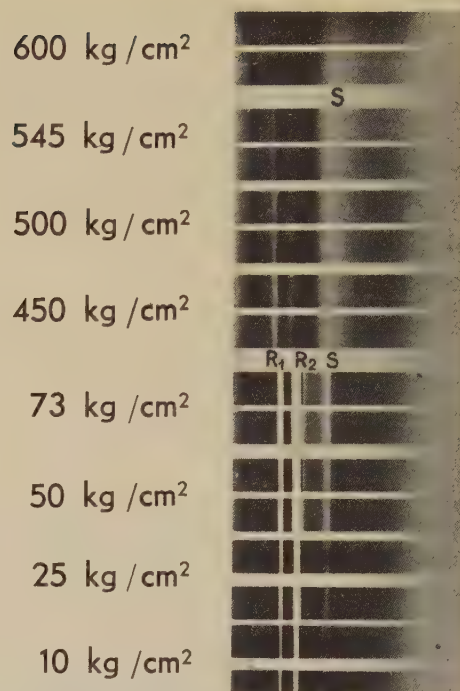


Fig. 25. — Apparition d'une bande satellite près des raies de résonance du rubidium sous pression croissante d'argon.

intense dans les spectres au delà de 450 kg/cm² (De 450 à 600 kg/cm², il semble que S soit plus intense que R₁ et R₂; en réalité cela est dû à la décroissance de la sensibilité de la plaque vers le bleu : à 600 atmosphères l'intensité au sommet de S est environ les $\frac{3}{4}$ de celle trouvée au sommet de R₁). La figure 26

donne les profils obtenus, dans le cas K-A, pour l'ensemble raies de résonances (R₁ et R₂) et satellite (S) à 600 et 1 300 kg/cm². Au bas de cette figure, nous avons mentionné une échelle en Å et une en cm⁻¹, afin de bien rendre compte de l'élargissement

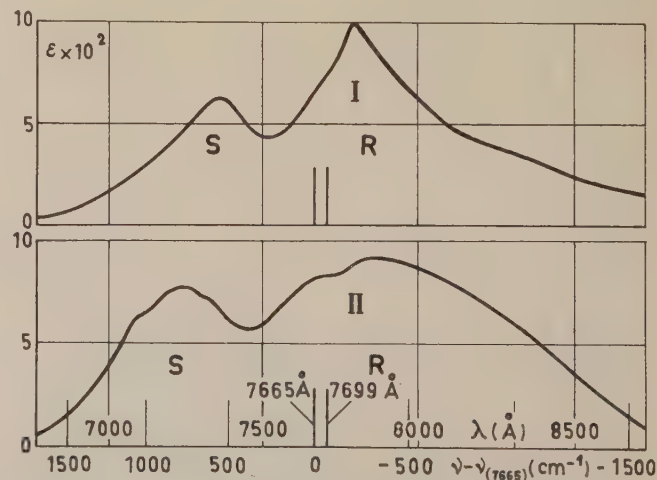


Fig. 26. — Élargissement considérable du doublet de résonance dans le cas potassium-argon.
I : 600 kg/cm² et 258 °C. II : 1 300 kg/cm² et 288 °C.

énorme et de la perturbation mutuelle des raies et des bandes. A 1 atmosphère, les raies de résonance du potassium auraient une largeur inférieure à celle des deux petits traits représentant R_1 (7 699 Å) et R_2 (7 665 Å). Sur le profil à 1 300 kg/cm², il semblerait apparaître une structure dans la bande satellite, mais celle-ci est trop peu prononcée pour pouvoir affirmer quelque chose. Sur cette figure, on remarque également que, vers 600 kg/cm², par suite de l'inversion du rapport des intensités de R_1 et R_2 que nous avons vue précédemment, il n'est plus possible de mesurer la position de R_2 (ceci correspond à l'interruption présentée figure 23 dans la courbe de déplacement de la composante 7 665 Å du potassium). A 1 300 kg/cm², le fait du retour de R_2 vers les courtes longueurs d'onde permet d'avoir à nouveau un aperçu des longueurs d'ondes des maxima de R_1 et R_2 sur lesquelles la limite des erreurs est d'ailleurs de l'ordre de 20 Å pour les plus hautes pressions.

c) *Perturbation du doublet 4 202-4 215 Å du rubidium par l'argon* [113]. — Les résultats exposés ci-dessus étaient relatifs aux transitions entre le niveau de base et le premier niveau excité des atomes de métaux alcalins. Ces transitions étaient les plus faciles à étudier car elles sont observables à température plus basse que celles relatives aux niveaux plus élevés.

D'après Watson et Margenau [82], nous savons que l'intensité est plus forte et les élargissements moins rapides pour les raies de résonance que pour les termes suivants des séries principales. Il a d'autre part été montré, à basses pressions, par Führtbauer, Schultz et Brandt [114] et Ch'En [115] que le déplacement des raies produit par les gaz étrangers est d'autant plus grand que l'on considère des doublets de rangs plus élevés dans la série principale, le déplacement des raies de résonance étant ainsi le plus faible. Ch'En [115] prévoyait en effet, pour des doublets de rangs assez élevés, des déplacements de 100 Å à des pressions ne dépassant pas 100 kg/cm². Cependant, au delà du huitième terme de la série, les déplacements sont à peu près les mêmes pour chaque doublet (Finkelburg [39]).

Nous avons essayé de voir ce que devenaient ces observations sous hautes pressions dans le cas rubidium-argon. Par suite de difficultés techniques et notamment de l'attaque des cuves soudées renfermant le rubidium par la vapeur de celui-ci, nous n'avons pas pu avoir de bons résultats au delà du second terme de la série principale. A 400 °C, cette attaque des cuves produit en effet une absorption continue dans le spectre, qui augmente rapidement avec la température et la durée de l'expérience, depuis l'extrémité violette jusque vers 6 000 Å. Les résultats suivants sont relatifs au doublet 4 201-4 215 Å du rubidium, la pression d'argon allant en croissant jusqu'à 1 015 kg/cm² et la température variant d'environ 200 à 400 °C.

1°) *Déplacement*. — La figure 27 montre le déplacement de ce second doublet. Au delà de 80 amagats, il y a fusion des deux composantes et nous avons raccordé la courbe unique obtenue aux pressions plus élevées à la courbe relative à la composante du doublet la plus intense au moment de la fusion.

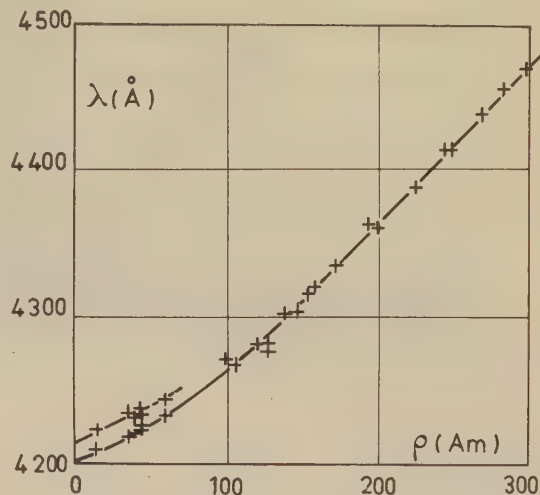


FIG. 27. — Réunion des deux composantes du second doublet (4 201,8 — 4 215,5 Å) du rubidium perturbé par l'argon et déplacement du maximum linéaire en fonction de la densité.

On constate la présence certaine d'une courbure aux environs de 50 amagats, puis la courbe a un aspect sensiblement linéaire en fonction de la densité relative. Ceci montre qu'aux fortes densités, les calculs de Kuhn [55] et Margenau [63, 116], prévoyant un déplacement proportionnel au carré de la densité relative, ne sont plus valables. Il en est de même pour la loi de déplacement trouvée par Ch'En [115] jusqu'à 45 amagats et qui préconisait un déplacement proportionnel à la puissance $\frac{3}{2}$ de la densité relative.

Le déplacement, à 300 amagats, est de 270 Å alors que, à densité égale, il n'est que de 110 Å pour les raies de résonances du potassium et du rubidium, cette différence étant conforme à ce qui a été dit précédemment au sujet d'observations faites à basses pressions.

La précision des pointés des maxima est de ± 2 Å au début de la courbe, puis de ± 10 Å aux fortes densités, à cause des sommets très arrondis de la raie (doublet fusionné).

2°) *Elargissement et asymétrie*. — La figure 28 illustre à la fois les énormes élargissements et déplacements observés lorsque la pression croît. Sur la figure 29, nous avons représenté certains aspects des raies étudiées à différentes pressions, d'après des enregistrements microphotométriques de même grandissement; nous y voyons les raies avant et après fusionnement. En bas, les deux enregistrements mon-

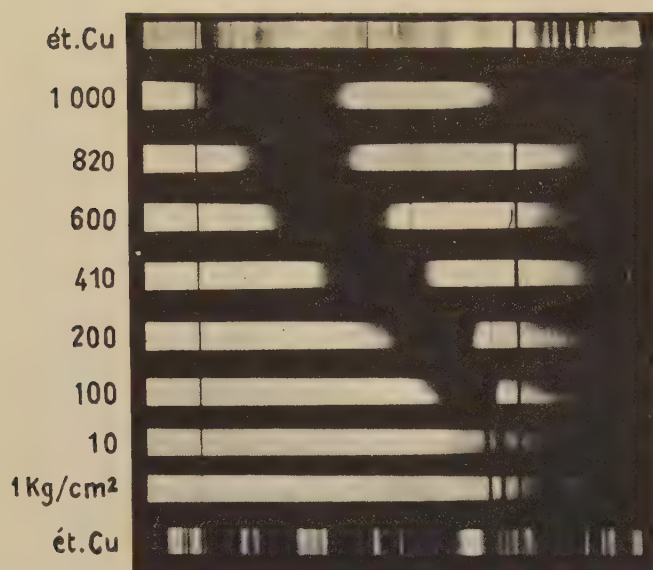


FIG. 28. — Rb-A (2° doublet : 4 201,8 — 4 215,5 Å°).
Elargissement et déplacement.

trent l'élargissement considérable : la demi-largeur est d'environ 650 cm^{-1} à 300 amagats.

Sur cette figure, nous pouvons également constater l'existence d'une forte asymétrie vers le rouge, c'est-à-dire du côté où les raies se déplacent. Cette asymétrie diminue au fur et à mesure que la pression croît, et est presque nulle sous 1 000 atmosphères.

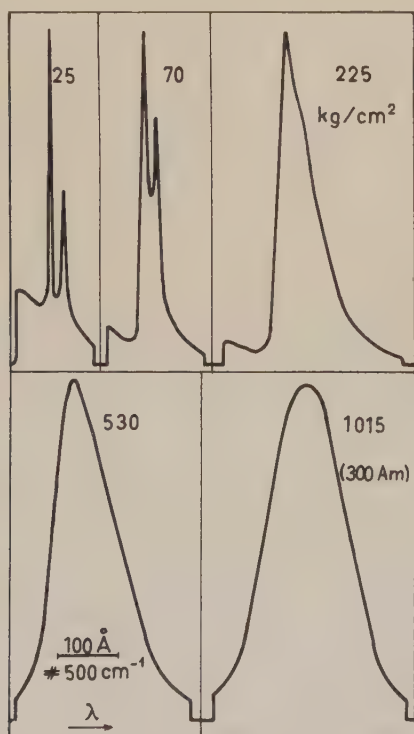


FIG. 29. — Variation du profil des raies du 2° doublet du rubidium perturbé par l'argon comprimé.

Nous n'avons pas trouvé de bande satellite près de ce second doublet de Rb perturbé par A. Or, aux faibles pressions, nous savons maintenant [44] qu'il en existe une près des raies de ce doublet, vers les grandes fréquences, à environ 22 cm^{-1} de la raie 4 201 Å. Il est probable que cette bande, très faible aux basses pressions, n'était alors pas visible dans nos conditions expérimentales, et qu'à hautes pressions elle se trouvait fusionnée avec le doublet 4 201-4 215 Å, réuni lui-même en une seule bande très élargie.

d) *Perturbation des raies 5 350 Å et 3 775 Å du thallium par l'argon comprimé.* — Ces raies sont respectivement les premiers termes des séries ($2p_1 - mS$) et ($2p_2 - mS$). Pratiquement, en absorption, il n'existe pas de travaux antérieurs sur les perturbations des raies du thallium par les gaz étrangers. Ceci tient sans doute aux difficultés de faire des études de 900 à 1 000 °C, en tenant compte que, à ces températures, le quartz se dépolit et, en plus, qu'il est attaqué par la vapeur de thallium. Nos mesures ont également été limitées par ces inconvénients et doivent être reprises avec des pièces optiques en alumine et en magnésie.

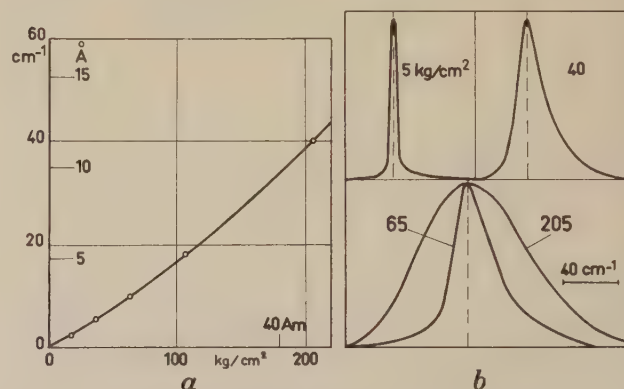


FIG. 30. — a : Déplacement de la raie 5 350 Å° du thallium par l'argon comprimé ;
b : Enregistrements de la raie à différentes pressions.

1°) *Déplacement de la raie 5 350 Å.* — La figure 30 montre le déplacement en Å et en cm^{-1} du maximum de la raie en fonction de la pression et de la densité relative. Ce déplacement a lieu vers les faibles fréquences. La loi de déplacement est un peu plus rapide qu'une variation linéaire en fonction de la pression ou de la densité. En moyenne, nous avons $\Delta\nu_{\text{max}} \approx 0,865\text{ cm}^{-1}/\text{amagat}$. Sur cette même figure, nous avons porté quelques enregistrements microphotométriques de la raie à différentes pressions. Ceux-ci mettent en évidence l'élargissement rapide en fonction de la pression et l'asymétrie très prononcée vers le rouge (sens de déplacement).

Cette asymétrie, proportionnellement à la largeur de la raie, décroît quand la pression augmente et on pourrait s'attendre qu'aux plus hautes pressions la raie devienne à peu près symétrique comme nous

l'avons constaté dans de nombreux autres cas (raies de résonance et bandes satellites). Nous n'avons pas pu mettre en évidence de bande satellite dans le voisinage de cette raie 5 350 Å, mais il est possible qu'à plus haute pression ou température une telle raie puisse être observée.

2°) *Déplacement et élargissement de la raie $R = 3\,775,7$ Å; apparition d'une bande satellite S.* — Le déplacement et l'élargissement de cette raie sont du même ordre que ceux de la raie 5 350 Å. L'asymétrie est rendue moins nette par l'apparition, du côté des courtes longueurs d'onde, d'une bande satellite S. Le maximum de celle-ci se situe à environ 90 cm^{-1} du maximum de la raie $R = 3\,775,7$ Å, c'est-à-dire vers 3 763 Å. Dès quelques dizaines d'atmosphères, il y a fusion de S et R.

Nous voudrions signaler ici que Kreft et Rompe [98] ont, en 1931, examiné en fluorescence, le spectre du thallium en présence de quelques millimètres de pression de gaz étranger. Avec l'argon, ils ont signalé l'apparition de deux bandes satellites faibles près de la raie 5 350 Å (n'ayant pas pu observer la position des deux maxima, ils donnent les distances du maximum de la raie 5 350 Å au flanc de plus courte longueur d'onde des bandes satellites : 100 et 173 cm^{-1}). Ces auteurs ont observé également une bande satellite très diffuse près de la raie 3 775,5 Å, qui correspond peut-être à celle que nous avons observée.

3. — Perturbation du spectre d'absorption du mercure, aux environs de la raie 2 537 Å, par l'hydrogène, l'hélium, l'argon et l'azote comprimés

Füchtbauer, Joos et Dinkelacker [87] ont effectué, jusqu'à 50 atmosphères, des travaux en absorption sur la perturbation de la raie 2 537 Å par A, CO_2 , H_2 , N_2 et H_2O . Nous avons repris des études semblables en augmentant le domaine de pression.

a) *Mercur-hydrogène* (jusqu'à 1 450 atmosphères) [117]. — Sur la figure 31, nous avons porté le dépla-

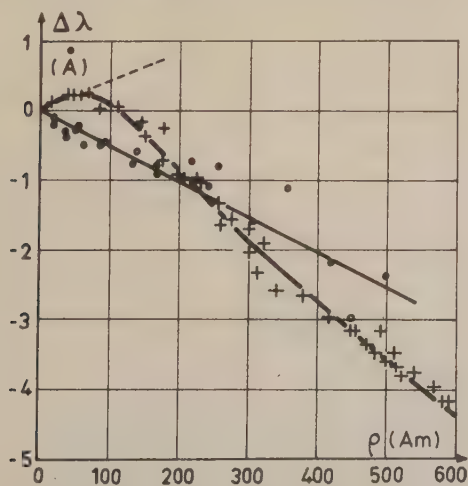


FIG. 31. — + H_2 — Hg o He — Hg

cement du maximum en fonction de la densité amagat. Si l'on compare ce déplacement avec celui prévu par la théorie des chocs, on constate qu'au delà de 50 amagats on ne peut plus le représenter par une droite comme le faisait Füchtbauer à basse pression (les pointillés représentent le prolongement de la droite de Füchtbauer). La théorie statistique de Margenau donnerait, au delà de quelques dizaines d'amagats, un déplacement vers le rouge quadratique en fonction de la densité ρ . Or, il se produit juste le contraire : on assiste à une inversion du sens de déplacement du genre de celles constatées pour certaines raies et bandes satellites des métaux alcalins. Au delà de 100 amagats, le déplacement vers les grandes fréquences est sensiblement linéaire avec la densité et est, en valeur moyenne, de 0,13 cm^{-1} par amagat.

2°) *Demi-largeur.* — L'élargissement est considérable. Nous avons porté $\Delta\nu_{1/2}$, en cm^{-1} , en fonction de ρ sur la figure 32. $\Delta\nu_{1/2}$ est proportionnelle à ρ jusque vers 350 amagats, puis croît un peu plus

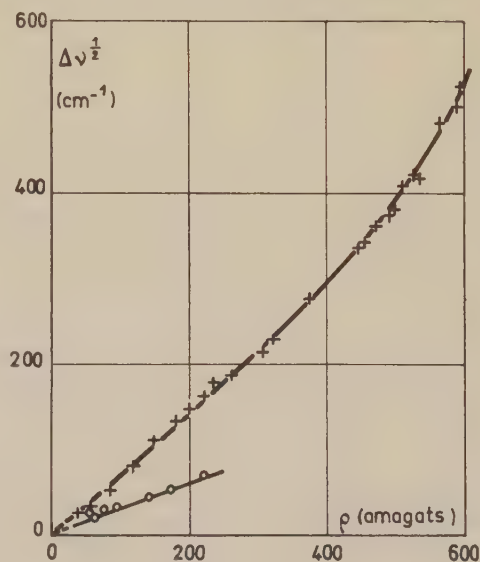


FIG. 32. — + H_2 — Hg o He — Hg

vite que ρ . La valeur moyenne entre 0 et 350 amagats est : $\Delta\nu_{1/2} \approx 0,74 \text{ cm}^{-1}$ par amagat, puis cette valeur augmente et est de l'ordre de 1,4 cm^{-1} /amagat vers 600 amagats ⁽¹⁾.

3°) *Profil symétrique et absence de bande satellite.* — Aux pressions inférieures à 40 amagats, nous avons constaté une légère asymétrie vers le rouge et, vers 100 amagats, une légère asymétrie vers les courtes longueurs d'onde. Cela correspond sans doute à l'inversion du sens de déplacement. Nous pouvons constater figure 33 que, à densité plus élevée,

(1) Nous tenons à rappeler ici que, dans une publication antérieure ([117], fig. 3), par suite d'une erreur de réduction lors de la superposition des courbes, il convient de doubler les ordonnées de la courbe $\Delta\nu_{1/2} = f(\rho)$, pour le cas Hg- H_2 .

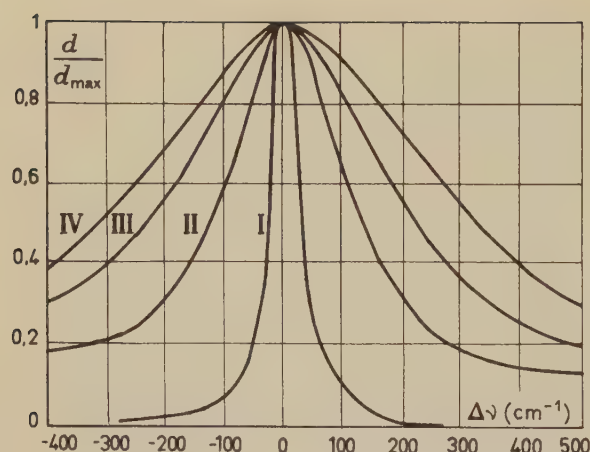


FIG. 33. — Elargissement presque symétrique de la raie 2537 Å du mercure par l'hydrogène comprimé.

I : 126 kg/cm², 86 Am. II : 538 kg/cm², 310 Am.
 III : 1 045 kg/cm², 490 Am. IV : 1 450 kg/cm², 581 Am.

le profil de la raie élargie est à peu près symétrique. Nous n'avons pas trouvé de bande satellite près de la raie de résonance du mercure perturbée par l'hydrogène.

b) *Mercuré-hélium jusqu'à 1 400 atmosphères.*

1°) *Déplacement.* — Nous avons représenté ce déplacement en fonction de la densité ρ sur la figure 31. Dès les très faibles pressions le déplacement a lieu vers les courtes longueurs d'ondes et peut être considéré comme proportionnel à la densité jusque vers 400 amagats, le déplacement moyen étant d'environ 0,075 cm⁻¹/amagat. Il est très difficile de mesurer la position du maximum aux hautes pressions, à cause de la perturbation apportée par la proximité d'une bande satellite. Un très récent travail, plus précis, de Michels et de Kluiver [106], donne aux faibles pressions des déplacements un peu plus faibles que ceux trouvés par nous, suivis, aux pressions plus fortes, d'une accélération rapide en fonction de la densité; mais il semble qu'aux densités élevées, la présence de la bande satellite fasse trouver des valeurs trop grandes pour les déplacements.

2°) *Demi-largeur.* — Celle-ci n'a pu être mesurée que jusqu'à 220 amagats; elle est représentée figure 32. L'accroissement est à peu près linéaire en fonction de ρ et a pour valeur moyenne $\Delta\nu_{1/2} \approx 0,3$ cm⁻¹/amagat jusqu'à 150 amagats. Aux densités plus fortes, il semble que $\Delta\nu_{1/2}$ soit supérieur à 0,3, mais les mesures deviennent très imprécises.

3°) *Asymétrie et bandes satellites.* — Jusqu'à quelques dizaines d'atmosphères, on peut constater que la raie est faiblement asymétrique vers les courtes longueurs d'onde. Dès 200 atmosphères, cette asymétrie est fortement amplifiée par l'apparition d'une bande satellite S. Nous avons représenté l'augmentation de l'importance de celle-ci par rapport à la raie initiale R sur la figure 34, où nous avons disposé quelques profils à différentes pressions. On peut

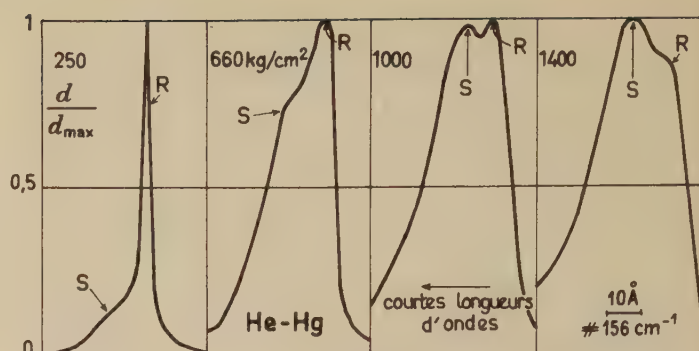


FIG. 34

se rendre compte sur cette figure de l'impossibilité de mesurer des déplacements et élargissements de la raie R aux fortes pressions. Le maximum de la bande S, difficile à repérer, est situé vers $2\,522 \pm 1$ Å à 600 kg/cm²; il se déplace alors vers les grandes fréquences et atteint $2\,516 \pm 1,5$ Å à 1 400 kg/cm². En tenant compte du déplacement correspondant de la raie R, que nous supposons linéaire dans tout le domaine de densités utilisées, la distance entre les maxima de S et de R serait d'environ 210 cm⁻¹ à 600 kg/cm² et de 264 cm⁻¹ à 1 400 kg/cm². Ces deux valeurs sont du même ordre que celle (225 cm⁻¹) trouvée plus récemment par de Kluiver [106].

c) *Mercuré-argon et mercuré-azote (jusqu'à 6 000 et 5 200 atmosphères):*

1°) *Déplacements de la raie de résonance 2 537 Å par A et N² comprimés* [118]. — Ceux-ci sont représentés figure 35 en fonction de ρ . Avec l'argon, la précision est de $\pm 0,5$ Å jusqu'à 300 amagats, mais n'est plus que de ± 1 Å vers 400 amagats, par suite des difficultés de mesure causées par le voisinage d'une bande satellite. Avec l'azote, les profils sont un peu plus diffus et les pointés deviennent imprécis au-delà de 200 amagats. Sur cette figure, surtout dans le cas de l'argon, on note une courbure, provenant peut-être de la prédominance de la théorie sta-

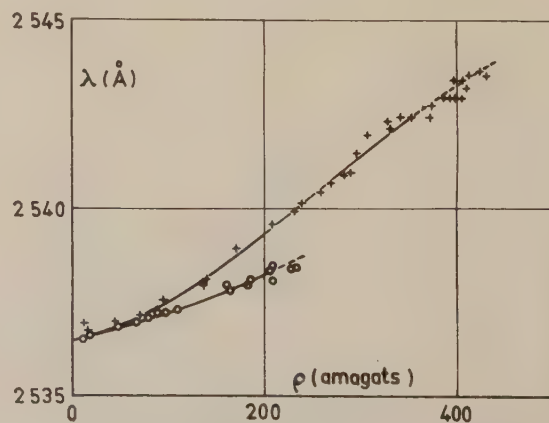


FIG. 35. — Déplacement du maximum de la raie 2537 Å du mercure.

+ A — Hg o N₂ — Hg.

tistique sur la théorie des chocs, vers une densité relative de 50 amagats, comme le prévoit Margenau. Cependant, au delà de 150 amagats, les déplacements ne sauraient être représentés par une loi quadratique en fonction de ρ ; ils sont sensiblement linéaires en fonction de ρ entre 150 et 350 amagats. Au delà de 350 amagats, la présence de bandes satellites perturbe la courbe. On trouve ainsi que le déplacement moyen est de $0,125 \text{ cm}^{-1}/\text{amagat}$ jusqu'à 100 amagats, ce qui s'accorde avec les mesures à basses pressions de Füchtbauer [87]. Celui-ci s'accroît et est de l'ordre de $0,33 \text{ cm}^{-1}/\text{amagat}$ pour ρ compris entre 200 et 300 amagats.

2°) *Asymétrie.* — Jusqu'à quelques dizaines d'atmosphères, la raie R est un peu asymétrique vers le rouge, aussi bien avec N_2 qu'avec A comme gaz perturbateur; aux pressions plus élevées, l'apparition de bandes satellites rend impossible l'observation d'une asymétrie propre à la raie R.

3°) *Apparition de trois bandes satellites (S_0 , S_1 , S_2) dans le cas mercure-argon.* — Ces trois bandes se situent vers les courtes longueurs d'onde par rapport à la raie R. Sur nos spectres, les satellites S_0 et S_1 apparaissent vers 80 atmosphères. S_0 , plus faible que S_1 et que R, est observable jusqu'à 600 atmosphères (voir fig. 36), mais de façon trop peu nette pour pouvoir en faire une étude systématique [2, 118]. Comme nous le voyons sur les enre-

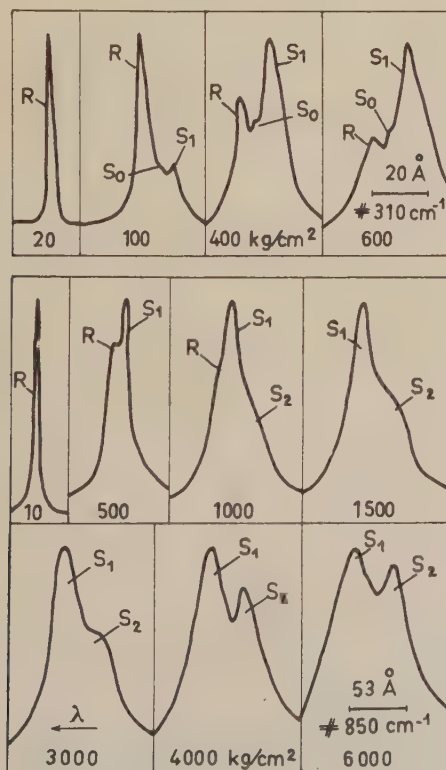


FIG. 36. — Apparition successive de trois bandes satellites dans le cas mercure-argon et disparition de la raie de résonance et du premier satellite aux fortes pressions.

gistements successifs, S_1 prend de plus en plus d'importance par rapport à R et, vers 1 000 atmosphères, c'est, après S_0 , la raie R qui disparaît dans la bande S_1 beaucoup plus intense et très élargie. Il apparaît alors, toujours plus vers les grandes fréquences, une bande S_2 qui ne devient nette qu'au delà de 3 000 atmosphères. A 6 000 atmosphères, les intensités de S_1 et S_2 ne sont plus très éloignées l'une de l'autre. Pour la première rangée de profils de la figure 36, nous avons utilisé un plus fort grandissement que pour les rangées deux et trois, afin de rendre compte de l'apparition de S_0 .

S_0 et S_1 correspondent aux bandes observées antérieurement en fluorescence par Kuhn [61] et Oldenberg [102, 119] et en émission par Preston [103], à 2 526 et 2 532 Å. La bande S_2 n'avait jamais été observée.

4°) *Bandes satellites dans le cas mercure-azote.* — Nous en avons trouvé deux et non pas trois, comme dans le cas de l'argon. Nous appellerons celles-ci S_1 et S_2 , car elles se comportent comme les bandes S_1 et S_2 observées dans les mélanges mercure-argon, tant en ce qui concerne leur apparition que leur comportement. La bande S_1 correspond à la bande satellite 2 530 Å signalée antérieurement,

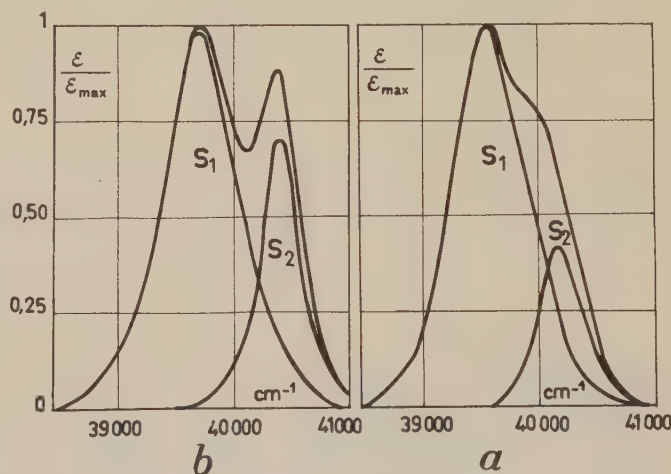
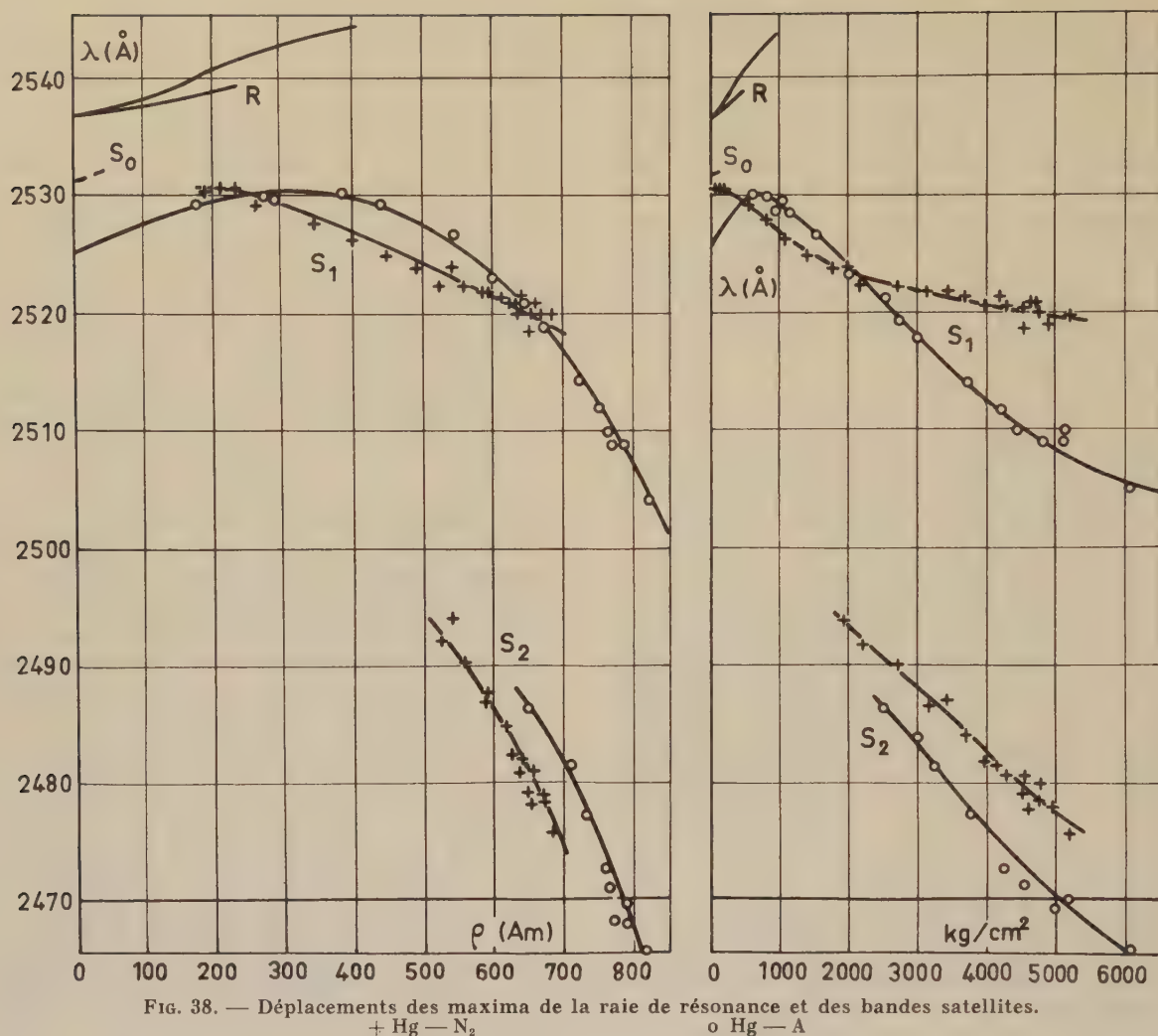


FIG. 37. — Symétrie possible des bandes satellites aux hautes pressions (il n'est pas tenu compte des faibles pieds de bande qui s'étendent beaucoup plus loin de part et d'autre).
a : 1 940 kg/cm^2 b : 5 195 kg/cm^2

à faibles pressions, par Rühmkorf [88]. Sur la figure 37, nous avons essayé de rendre compte de la variation relative des intensités de S_1 et S_2 (la raie R étant disparue dès 1 000 kg/cm^2) et de l'aspect probablement symétrique de ces bandes. En effet, l'aile de S_1 du côté des faibles fréquences n'étant vraisemblablement pas perturbée par S_2 , on peut construire S_1 symétrique et on constate alors par différence que ce procédé donne une bande S_2 , également symétrique à différentes pressions. Cette figure donne une idée de l'énorme élargissement des bandes.



5°) *Déplacement des bandes satellites observées dans les cas Hg — A et Hg — N₂.* — Ceux-ci sont représentés sur la figure 38. Nous y avons mentionné aussi les déplacements de la raie R à titre indicatif. Les déplacements des maxima de S₁ et S₂ sont relativement plus importants que celui de R [120].

Pour S₁, on a, avec l'argon, d'abord un déplacement vers le rouge de l'origine 2 526 Å jusqu'à 2 530 Å vers 350 amagats, suivi d'un retour vers les grandes fréquences (2 504 Å à 820 amagats, c'est-à-dire vers 6 000 atmosphères). C'est là un phénomène analogue à celui trouvé pour les bandes satellites apparaissant près des raies de résonance des métaux alcalins [112] et dont nous avons parlé précédemment. Dans le cas de l'azote, S₁ ne présente un maximum net que vers 200 amagats. Ce maximum se situe alors vers 2 530 Å et se déplace ensuite vers les courtes longueurs d'onde quand la densité augmente. Sur nos clichés en dessous de 150 amagats et sur ceux de Rühmkorf [88] à très faible pression, il n'a pas été observé de bande équivalente à la bande S₀ du

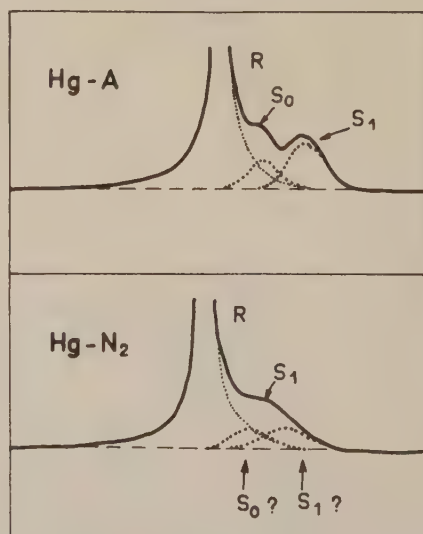


FIG. 39

cas Hg-A. Nous avons représenté deux profils partiels des bandes observées dans les cas Hg-A et Hg-N₂ (fig. 39). Avec N₂, les bandes étant généralement moins nettes, il serait possible que S₀ existe, mais soit noyée dans le pied de R et la bande S₁, l'ensemble donnant l'épaulement représenté sur le schéma. La valeur 2 530 Å, tirée de cet épaulement par Rühmkorf pour la position du maximum de la bande S₁ aux très faibles pressions, risquerait alors d'avoir été rendue trop forte par l'existence de S₀. On peut en effet penser, par suite de nombreuses analogies entre les cas Hg-A et Hg-N₂, que le maximum de S₁ en dessous de 200 amagats se comporte de la même façon dans les deux cas. Cela serait également en faveur d'une position du maximum de S₁ aux faibles densités inférieure à la valeur 2 530 Å trouvée par nous vers 170 amagats, alors que le maximum de S₁ commence à être nettement séparé du pied de R.

Le maximum de la bande satellite S₂, qui n'apparaît nettement qu'aux fortes densités, se déplace rapidement vers les grandes fréquences. De 600 à 700 amagats, dans le cas de N₂, et de 700 à 800 amagats, dans le cas de A, le déplacement moyen est de l'ordre de 2,16 cm⁻¹/amagat.

6°) *Effet de température.* — De même que pour les métaux alcalins, nous n'avons pas fait d'étude systématique de l'effet de température, en mettant dans la cuve une quantité non saturante de vapeur de mercure. Par contre, des expériences effectuées sur des cuves de longueurs différentes (5 et 50 cm), nous ont permis, en présence d'un excès de mercure, d'effectuer des mesures à des températures différentes (117 °C et 63 °C) pour des mêmes densités relatives de gaz perturbateurs, entre 200 et 600 amagats. Nous n'avons pas constaté de variation appréciable des déplacements et élargissements. Quelques expériences préliminaires ont également été faites en vapeur de mercure non saturante; n'étant pas suffisamment avancées, celles-ci ne seront pas exposées ici. Nous pouvons cependant dire que leurs résultats ne semblent pas mettre en évidence une variation appréciable de la force d'oscillateur de la raie 2 537 Å du mercure avec la pression d'argon, ce qui serait ainsi en contradiction avec les constatations de Michels et de de Kluiver (à paraître dans *Physica*, 1958).

$$\Delta E_{kl} = -\frac{1}{r^6} \cdot \frac{3}{2m^2} \left(\frac{he}{2\pi}\right)^4 \sum_{k'l'} \frac{f_{kk'} \cdot g_{ll'}}{(E_{k'} - E_k)(F_{l'} - F_l)(E_{k'} + F_{l'} - E_k - F_l)} + S,$$

où :

r = distance entre les particules;

$f_{kk'}$ et $g_{ll'}$ = forces d'oscillateurs correspondant à la transition $k \rightarrow k'$ pour le premier atome, $l \rightarrow l'$ pour le second;

les E et F représentent les états d'énergie des deux atomes (il faut exclure le cas $k = k'$ et $l = l'$);

S représente les termes en $\frac{1}{r^8}, \frac{1}{r^{10}} \dots$ que nous avons

C. — DISCUSSION DES RÉSULTATS OBSERVÉS

1. — Déplacements et asymétries

En résumé, de ces mesures de déplacement des raies spectrales à hautes pressions et de celles faites à faibles pressions par les auteurs antérieurs, il résulte que :

— dans le cas de A et N₂ comme gaz perturbateurs, on observe surtout des déplacements vers les grandes longueurs d'ondes; ceux-ci, jusque vers 100 ou 150 amagats, sont plus importants que ceux prévus par la théorie des chocs; aux plus hautes densités, les déplacements des raies de résonance des métaux alcalins et du mercure et du second doublet du rubidium se poursuivent vers les grandes longueurs d'ondes et sont à peu près proportionnels à la densité du gaz perturbateur, sauf en ce qui concerne les raies de plus courtes longueurs d'ondes des doublets de résonance des métaux alcalins, pour lesquelles on observe une inversion du sens de déplacement;

— avec l'hélium, les déplacements ont lieu directement vers les courtes longueurs d'ondes;

— dans le cas de la raie 2 537 Å de Hg perturbée par l'hydrogène, un léger déplacement vers le rouge jusque vers 50 amagats est suivi d'un changement de sens et d'un déplacement vers les grandes fréquences, lequel est approximativement linéaire avec la densité.

La formule de London ne rend pas toujours compte du sens des déplacements observés. — Nous avons rapproché précédemment le déplacement $\nu - \nu_0$ de la différence des variations ΔE_1 et ΔE_2 des niveaux d'énergie (état de base et état excité de l'atome perturbé) lorsque la pression croît. Le sens de déplacement dépendrait donc des valeurs de ΔE_1 et de ΔE_2 :

$$\nu - \nu_0 = (\Delta E_2 - \Delta E_1) \frac{1}{h}.$$

Or, Margeneau [37, 116], s'appuyant sur les travaux de London, a essayé de calculer l'énergie d'interaction entre deux particules de nature différente. La perturbation du niveau k de l'une des particules par l'autre, supposée dans l'état l , est représentée par la formule de London (déjà rappelée par plusieurs auteurs antérieurs, par exemple [43, 44]) :

négligés en première approximation dans l'expression des forces de Van der Waals en $\frac{b}{r^6}$.

On peut montrer que :

$$\frac{f_{kk'}}{E_{k'} - E_k} > 0, \quad \text{et} : \quad \frac{g_{ll'}}{F_{l'} - F_l} > 0.$$

Si k et l correspondent aux états de bases :

$$E_{k'} > E_k, \quad \text{et} : \quad F_{l'} > F_l.$$

ΔE_{kl} serait alors négatif. Les déplacements auraient lieu vers les faibles fréquences. Jusqu'à des pressions de quelques centaines d'atmosphère, c'est ce que nous observons avec A et N₂ comme perturbateurs.

Or, ΔE_{kl} n'est pas nécessairement négatif. Supposons que k' soit l'état de base d'un atome actif, k correspondant à l'état excité de cet atome, et que la seconde particule soit un atome dans son état normal. Il y aura au moins une transition pour laquelle $E_{k'} < E_k$ (transition $k \rightarrow k'$) et, si

$$|E_{k'} - E_k| > |F_l - F_1|,$$

il y aura au moins un terme de $\Sigma_{k'l'}$ qui sera négatif. Si le terme négatif de $\Sigma_{k'l'}$ a une valeur supérieure à la somme des valeurs des termes positifs, ΔE_{kl} sera positif et le déplacement aura lieu vers les grandes fréquences.

Margenau a ainsi prévu de tels déplacements dans le cas d'un atome excité de Na, perturbé par la vapeur de potassium. L'expérience n'a pas été faite, mais Ch'En [86] a observé un phénomène analogue dans le cas du potassium perturbé par la vapeur de rubidium.

Lorsque l'atome excité est un atome de métal alcalin et le perturbateur un atome de gaz neutre, le seul terme $E_{k'} - E_k$ négatif est de l'ordre de 2 ou 3 volts alors que le plus faible $F_l - F_1$ est de l'ordre de 10 volts. Ainsi, il ne devrait pas, à partir de la formule de London, y avoir dans ce cas de déplacement vers le bleu. Cette formule ne permet donc pas d'expliquer les déplacements vers les courtes longueurs d'ondes des raies de résonance du rubidium et du mercure perturbées par l'hélium, ni le déplacement par l'hydrogène de l'une des composantes du doublet de résonance du Rb vers le rouge et l'autre vers le bleu [44]. Il en est de même pour le déplacement vers le bleu de la raie 1 469 Å du xénon perturbé par l'argon [121] qui ne peut pas être prévu par la formule de London, la fréquence de la raie de résonance du xénon étant inférieure à celle de l'argon.

Cette formule ne semble pas non plus permettre de prévoir les inversions de sens de déplacement observées.

Enfin, l'application de ce raisonnement de London et Margenau est rendue très difficile par le manque de connaissance des forces de transition $f_{kk'}$ et $g_{ll'}$ qui interviennent dans la formule.

La théorie des chocs et la théorie statistique rendent partiellement compte des déplacements et profils observés aux basses pressions mais ne conviennent plus aux fortes pressions.

Aux faibles pressions. — Les déplacements vers le bleu sont linéaires en fonction de la densité, c'est en cela que l'on peut dire qu'ils obéissent à la théorie des chocs. L'élargissement suit également une loi linéaire jusqu'à quelques centaines d'amagats. Il convient alors de supposer que la constante b des forces de Van der Waals dans ce cas serait positive.

Les déplacements vers les grandes longueurs d'ondes et les élargissements correspondants sont donnés par les auteurs antérieurs comme variant soit linéairement, soit un peu plus vite avec la densité du gaz perturbateur.

Les divers déplacements observés par nous vers les grandes longueurs d'ondes, montrent tous que, entre 1 et 100 à 150 amagats, il existe une concavité des courbes vers les grandes longueurs d'ondes. Il est possible d'expliquer cela en disant que, lorsque la densité ρ croît, l'effet d'environnement des atomes métalliques par les particules perturbatrices est de plus en plus grand et qu'ainsi la théorie statistique, prévoyant des déplacements et élargissements proportionnels à ρ^2 , prédomine de plus en plus. Des variations vraiment quadratiques n'ont pas été nettement observées.

Aux fortes densités. — Nous appellerons ainsi le domaine compris entre 100 à 800 amagats, c'est-à-dire correspondant à des pressions d'environ 150 à 6 000 atmosphères. Les déplacements n'ont pas tendance à devenir plus rapides en fonction de ρ ; au contraire ils deviennent linéaires ou même changent de sens. L'élargissement n'est pas non plus proportionnel au déplacement, comme prévu par la théorie statistique. C'est ainsi que la raie 2 537 Å perturbée par l'hydrogène s'élargit proportionnellement à ρ jusque vers 400 amagats, alors que, dans le même domaine de densité, le déplacement a lieu d'abord vers le rouge, puis retourne vers les courtes longueurs d'ondes; entre 400 et 600 amagats le déplacement est proportionnel à ρ , mais alors l'élargissement croît plus vite que ρ (voir fig. 31 et 32).

Les causes de divergences pourraient provenir du fait que les lois de forces intermoléculaires utilisées dans les théories précédentes ne sont pas convenables aux pressions élevées. Nous savons que les forces de

dispersion ne sont proportionnelles à $\frac{b}{r^6}$ qu'en première approximation : en réalité il faudrait les écrire :

$\frac{b}{r^6} + \frac{c}{r^8} + \frac{d}{r^{10}} + \dots$ Le terme en $\frac{c}{r^8}$ devient égal

au dixième du terme en $\frac{b}{r^6}$ pour une distance

$r = 4,7$ Å entre des atomes d'argon à l'état fondamental [47], ce qui correspond à environ 300 amagats. On ne connaît pas exactement les constantes b, c, d , relatives aux interaction argon-métal alcalin ou argon-mercure, mais il est évident qu'il serait nécessaire, aux fortes densités, de tenir compte au moins du terme $\frac{c}{r^8}$.

Les constantes b, c, d sont généralement du même signe. Le fait que les déplacements ne suivent pas la loi en ρ^2 de la théorie statistique ne vient donc pas de la négligence des termes en $\frac{c}{r^8}$ et $\frac{d}{r^{10}}$, car ceux-

ci seraient susceptibles au contraire d'augmenter les divergences.

Introduction d'un terme répulsif dans le potentiel d'interactions. — En vue d'interpréter les résultats obtenus aux hautes pressions, des calculs analogues à ceux de la théorie statistique ont été effectués par Bergeon à l'aide de calculatrices électroniques [122 à 125], en partant d'un potentiel d'interaction du type Lennard-Jones ($-\alpha r^{-6} + \beta r^{-12}$). Ces calculs conduisent à une assez bonne représentation d'une partie des résultats expérimentaux que nous avons obtenus dans un domaine de pression où la théorie statistique n'était plus du tout applicable.

La distribution étant supposée uniforme, les perturbations dépendent uniquement des paramètres α et β .

Bergeon montre que les déplacements « réduits » des maxima de tous les cas expérimentaux, correspondant à une même combinaison de signe de α et β , doivent suivre une même loi de variation en fonction d'une densité « réduite » du gaz perturbateur. On obtiendrait en somme une sorte de « loi d'états correspondants ».

On adopte les quantités réduites suivantes :

$$\text{— densité réduite : } d = \frac{\pi}{3} n_1 \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}},$$

où n_1 est le nombre d'atomes perturbateurs par cm^3 ;

$$\text{— déplacement réduit : } \eta = (v' - v'_0) \frac{\beta}{\alpha^2}.$$

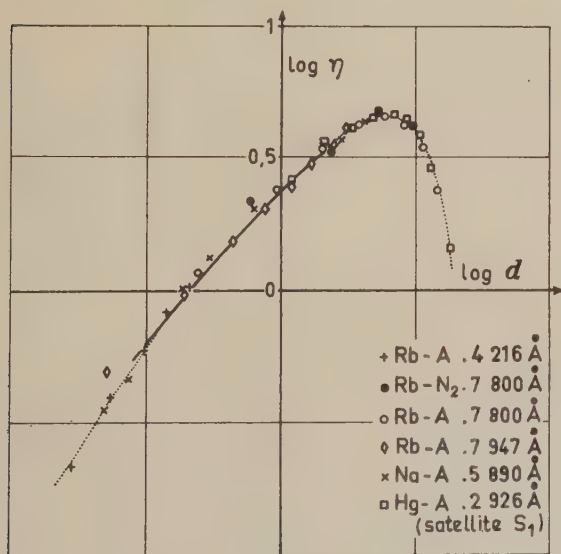


FIG. 40

Sur la figure 40, nous donnons la représentation de $\log \eta_{\max}$ en fonction de $\log d$, se rapportant à quelques-unes des raies du rubidium et du sodium perturbées par l'argon ou l'azote, à des densités comprises entre 100 et 400 amagats⁽¹⁾. A des constantes

(1) Déjà donnée par R. Bergeon [123].

additives près, ces divers déplacements peuvent se représenter par une même courbe. Nous avons porté également les points relatifs à une bande satellite (S₁ du cas Hg — A) et nous constatons que son comportement est analogue à celui des raies de résonance, pour lesquelles nous avons observé une inversion.

La courbe de déplacement en trait plein, résultant des calculs de Bergeon et représentant le cas $\alpha > 0$, $\beta > 0$ est en bon accord avec la courbe en pointillé correspondant aux résultats expérimentaux.

Il semble possible que d'autres combinaisons de signes de α et β , prévues dans les calculs théoriques [124], puissent être rapprochées des déplacements vers le bleu obtenus avec l'hélium comme gaz perturbateur.

Il est regrettable que la courbe théorique soit aussi limitée; il serait intéressant de connaître comment elle se raccorde avec les courbes issues des théories sans terme répulsif et encore plus intéressant de voir si, vers les plus hautes densités, cette courbe théorique peut venir appuyer l'hypothèse que les inversions de sens de déplacements, visibles par exemple sur la figure 40, et qui ne sont observées que dans certains cas, sont dues à une prédominance des forces répulsives.

L'inversion du sens de déplacement pourrait être influencée par le fait qu'aux fortes densités, l'effet d'encagement prévoit un déplacement des niveaux de la particule, ainsi entourée de perturbateurs, d'autant plus grand que la densité croît et que les dimensions de la « cage » diminuent (voir, par exemple [126 à 128]). Cela semble difficilement expliquer, cependant, que des inversions soient constatées à faible pression (Hg-H₂), ou seulement pour l'une des deux composantes d'un même doublet (Rb-A).

On pourrait peut-être également rapprocher ces inversions de la variation de la polarisabilité avec la pression. Jansen et Mazur [129] ont montré, en effet, que, pour des molécules sphériques non polaires, la polarisabilité croît d'abord avec la pression jusqu'à plusieurs centaines d'atmosphères, puis décroît.

D'après les calculs de Bergeon, on doit obtenir, de même que pour les déplacements, une représentation des profils, en unités réduites, qui soit également valable pour différentes raies étudiées. Les profils calculés, appliqués au cas des raies du sodium [125], montrent que, vers 180 amagats, l'accord entre les profils théoriques et expérimentaux est bon du côté des grandes fréquences, mais que, vers les faibles fréquences, la distribution théorique tombe trop vite. Aux plus hautes densités, cet écart s'accroît de plus en plus, les profils expérimentaux devenant pratiquement symétriques, alors que l'aile du profil théorique située vers les fortes fréquences prend de plus en plus d'importance, jusqu'à même pratiquement faire disparaître le maximum et devenir horizontale [123].

Il semble donc que le terme répulsif, introduit par Bergeon, convienne assez bien pour permettre la représentation de certaines perturbations entre 100

et 300 amagats, mais, aux densités plus élevées, il ne peut plus rendre compte des phénomènes observés.

2. — Effet de température

Celui-ci a été très peu étudié. Théoriquement, on devrait, de par la théorie des chocs de Lorentz, s'attendre à un effet proportionnel à $T^{1/2}$, ou $T^{3/10}$ d'après Weisskopf. La théorie statistique par contre n'en prévoit pas. Orthman [130] trouve un élargissement proportionnel à $T^{1/2}$ dans le cas Hg-H₂ à faible pression, comme le voudrait la théorie des chocs. Harodniczy et Jablonski [131] ne trouvent pas pour Hg d'effet de température à basse pression avec He et un effet très faible avec A, en passant de 400 à 1 200 °C. Récemment, Gorodnichus [132], avec des gaz plus lourds, a confirmé, pour les basses pressions, le fait que l'influence de la température est très faible. Il trouve des variations de demi-largeur inférieures à 10 %, en passant de 450 à 1 260 °K, une diminution de l'asymétrie de 10 % et un déplacement inchangé à 0,02 Å près, pour des variations de température du même ordre.

Si une loi de variation en $T^{1/2}$ (ou $T^{3/10}$) était applicable, Gorodnichus fait remarquer qu'il aurait dû obtenir des écarts de demi-largeur de 67 % (ou 36 %), ce qui n'est pas le cas. Hull [83], sur les raies du potassium, a trouvé un effet appréciable de la température aux basses pressions, mais signale que cet effet diminue lorsque la pression croît et devient négligeable au delà de quelques dizaines d'atmosphères.

Aux hautes pressions, il n'a pas été fait d'étude systématique de l'effet de température. Les seules indications que l'on possède sont celles données par des mesures faites en présence d'un excès du métal étudié, à des températures différentes de quelques dizaines de degrés. Les indications de ce genre, données par S. Robin pour Na, de Kluiver pour Hg et nous-mêmes pour Hg et Cs, montrent toutes que l'effet de température sur la forme et le déplacement des raies étudiées est inférieur aux erreurs de mesures.

3. — Bandes satellites diffuses apparaissant près des raies étudiées

Au cours de notre travail, nous avons étudié le comportement de bandes satellites en fonction de la pression. Certaines de ces bandes n'avaient encore jamais été observées (près des raies de résonance des métaux alcalins et bandes S₂ dans les mélanges Hg-A et Hg-N₂). Nos observations montrent l'accroissement de l'importance des bandes satellites jusqu'aux très hautes pressions et le déplacement de celles-ci parfois vers le rouge aux faibles pressions, mais toujours vers les grandes fréquences aux fortes densités. Il semble que ce soient les premières observations de ce genre effectuées jusqu'à maintenant. Nous n'avons pas observé des bandes satellites situées vers les grandes longueurs d'ondes, comme il en a été observé, seulement à basses pressions, par quelques

auteurs (voir, par exemple, [133]). Il n'existe pas encore de théorie cohérente de ces bandes satellites.

Preston [103] a supposé que les courbes d'énergie potentielle correspondant à l'état de base et à l'état excité pourraient être parallèles dans certains intervalles Δr de leur zone répulsive. Cela permettrait d'expliquer l'apparition de maxima vers les courtes longueurs d'onde.

Or, il semble qu'une telle interprétation soit difficile à généraliser. D'autre part, de tels maxima ne devraient pas varier aussi rapidement avec la pression que nous le constatons expérimentalement.

Margenau [134] a récemment établi les limites générales de validité pour une théorie du type statistique, et défini le critère d'adiabaticité qui s'y rattache. Il montre ensuite que la méthode statistique est incapable de donner lieu à un maximum latéral et considère que les particularités des courbes de potentiel ne sauraient rendre compte de l'apparition des satellites. Margenau réfute ainsi les hypothèses de Preston.

Kuhn [61] a proposé une représentation de l'état excité par deux niveaux, l'un relatif au nombre quantique magnétique $m = 0$, et l'autre se rapportant à $m = \pm 1$. Margenau [134] montre comment on peut essayer d'attribuer les bandes satellites situées vers le rouge à des transitions entre le niveau de base et l'un de ces niveaux excités et les bandes satellites situées vers le bleu à l'autre niveau excité. Certaines observations faites à basses pressions pourraient ainsi s'expliquer, mais il est aussi très difficile d'envisager une généralisation et encore plus une adaptation aux hautes pressions.

Ch'En ainsi que Fermi avaient suggéré, avant l'observation des bandes satellites près des raies de résonance des métaux alcalins, que les bandes satellites apparaissant près des termes supérieurs étaient dues à une augmentation par choc de l'énergie de l'électron optique de la particule optiquement active. Ces suggestions ont été discutées par Ta You Wu [135] et ne semblent pas non plus constituer une base d'interprétation satisfaisante.

Les données théoriques actuelles ne sont donc pas en mesure de rendre vraiment compte des observations faites aux faibles pressions. Ces données seraient encore moins applicables aux hautes pressions pour lesquelles on ne peut plus concevoir des interactions binaires entre la particule optiquement active et une particule perturbatrice.

Un des modèles possibles serait celui d'un atome encagé; on ferait intervenir alors les modes de vibration de l'atome optiquement actif dans sa « cage » limitée par un grand nombre de molécules étrangères perturbatrices.

L'étude de la perturbation, aux fortes densités, de raies spectrales et des bandes satellites qui les accompagnent, nous ont conduit à émettre l'hypothèse suivante [136, 137]. Les bandes satellites résulteraient d'une transition simultanée, combinaison de la transition électronique de la fréquence ν_R et de la fré-

quence de vibration intermoléculaire ν_{IM} de l'atome oscillant dans le mur de potentiel dans lequel il se trouve aux états denses⁽¹⁾.

La fréquence du satellite serait alors :

$$\nu_s = \nu_R + \nu_{IM}.$$

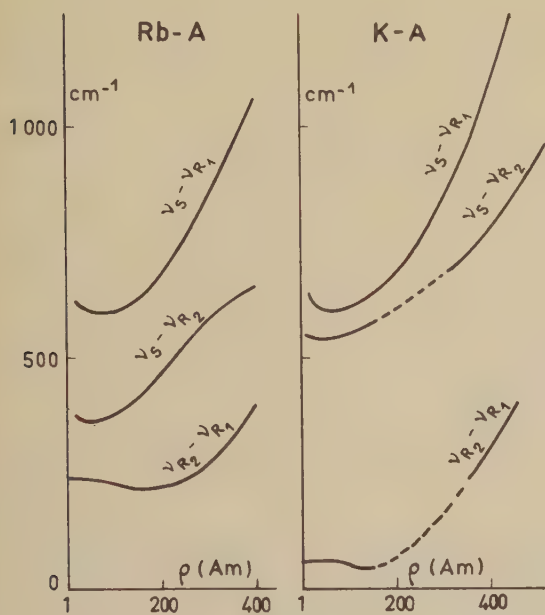


FIG. 41

Expérimentalement, nous avons constaté que, sous l'influence de l'argon ou l'azote comprimé, la bande satellite se déplace vers les faibles fréquences, puis retourne vers les grandes fréquences. La variation de la fréquence ν_s correspondrait à la somme des variations de ν_R et ν_{IM} . Sur la figure 41, nous avons porté $\nu_{IM} = \nu_s - \nu_R$ correspondant aux cas Rb-A et K-A. ν_{IM} commence par décroître jusqu'à un minimum, puis croît.

(1) Ce genre de fréquence d'addition serait différent de ceux que nous avons étudié :

1°) dans l'infrarouge, en collaboration avec R. Coulon et L. Galatry [138 à 140] et dont nous ne parlerons pas ici; il s'agit là d'addition sous pression des fréquences de vibration de ClH (2 886 cm^{-1}) et H_2 (4 155 cm^{-1}), la bande nouvelle observée étant vers 7 041 cm^{-1} ;

2°) dans le visible et l'ultraviolet (troisième partie de cet exposé) : transitions électroniques simultanées dans les molécules d'oxygène (O_2);

3°) dans l'ultraviolet (travail non exposé ici) : nous avons étudié l'apparition d'une bande satellite dans le spectre de Hg perturbé par H_2O , CH_3OH et CO_2 . La position et le profil de cette bande dépendent plus du corps que l'on mélange avec le mercure que de la pression et de la température; elle se situe vers 2 258 Å avec H_2O , 2 255 Å avec CH_3OH et 2 241 Å avec CO_2 . Cette bande n'est probablement pas due à une exaltation de la raie interdite 2 270 Å du mercure mais plutôt à des associations $\text{Hg-H}_2\text{O}$, $\text{Hg-CH}_3\text{OH}$ ou Hg-CO_2 .

Supposons que ν_{IM} soit la fréquence de vibration d'un atome du métal étudié dans le « puits de potentiel », résultant de l'entourage par des molécules d'argon. La densité du gaz perturbateur pouvant varier dans un domaine étendu, on peut envisager des « puits de potentiel » de forme différente selon cette densité, c'est-à-dire selon le diamètre de la « cage » dans laquelle vibre l'atome étudié (voir, par exemple, [47], p. 170). On peut alors admettre que, aux densités moyennes, le fond de ce puits présente en son centre une convexité vers le haut et que l'augmentation de la densité rende le fond du puits plus plat, produisant en conséquence une réduction des forces de rappel ainsi que de la fréquence de vibration ν_{IM} . Aux hautes densités, le fond du puits deviendrait concave vers le bas; l'accroissement de densité produirait alors une augmentation des forces de rappel et une fréquence ν_{IM} plus grande. Ceci pourrait constituer une interprétation des déplacements des bandes satellites vers le rouge, suivis aux hautes densités d'un retour vers le bleu. ν_{IM} ne peut pas être la fréquence de vibration intermoléculaire de l'atome dans son état de base; elle doit être associée aussi bien à la fréquence de vibration dans l'état de base qu'à la fréquence de vibration à l'état excité. Si l'état de base est un état 1 s, la configuration électronique est de symétrie sphérique et il y aurait une seule fréquence de vibration; dans un état excité 2 p, la distribution électronique présente une inhomogénéité angulaire et l'oscillateur est du type « anharmonique anisotropique » avec deux constantes de forces. Ceci pourrait, peut-être, être lié à l'apparence de plusieurs bandes satellites [137].

Ceci est une hypothèse d'interprétation qui ne pourrait être valable qu'aux pressions élevées. Il faudrait convenir que d'autres phénomènes interviennent aux basses pressions. Or, nos expériences montrent que, depuis les très faibles pressions jusqu'aux plus élevées, il est possible de suivre l'évolution des bandes satellites de façon continue.

Enfin, nous pouvons remarquer que l'influence du spin, dans les phénomènes de perturbation par la pression, est probablement très importante. En effet, dans le cas des doublets de métaux alcalins, la différence de comportement des raies aux fortes pressions ne semblerait pouvoir provenir que de la différence de spin. Dans le cas du mercure perturbé par l'argon fortement comprimé, nous avons constaté l'apparition de trois bandes satellites près de la raie 2 537 Å, alors que, près de la raie 1 850 Å [104], il n'en a été mis en évidence, jusqu'à maintenant, qu'une seule. Cela pourrait être en relation avec la possibilité de spin résultant, 1 ou 0, selon que les deux électrons de la couche extérieure de Hg ont même spin ou non, et ainsi avec l'état de singulet dans le cas de la raie 1 850 Å, et de triplet dans le cas de la raie 2 537 Å.

III. — EFFET DE LA PRESSION, DE LA TEMPERATURE ET DES GAZ ETRANGERS SUR LES BANDES DU SPECTRE DE L'OXYGENE ET DE L'OXYDE AZOTIQUE COMPRIMES

A. — SPECTRE DE L'OXYGENE COMPRIMÉ JUSQU'À 5 000 ATMOSPHERES

1. — Travaux antérieurs et classification

a) *Travaux antérieurs.* — Les grandes ressemblances qui existent entre le spectre de l'oxygène comprimé et celui de l'oxygène condensé, à l'état liquide ou solide, nous imposent de ne pas dissocier les travaux effectués sur les trois états de l'oxygène.

L'existence de bandes dans le spectre de l'oxygène est connue depuis longtemps, puisque c'est avant 1885 que Fraunhofer découvrit dans le rouge du spectre solaire deux bandes d'absorption qu'il appela A et B.

Janssen [141 à 144] étudia le spectre d'absorption de l'oxygène comprimé à l'aide de plusieurs tubes, dont un de soixante mètres, et découvrit plusieurs bandes dans le spectre visible. Il est le premier également à avoir mis en évidence le fait que la densité optique de ces bandes n'est pas proportionnelle à la pression.

Egoroff [145], opérant sur diverses épaisseurs d'oxygène faiblement comprimé, et étudiant le spectre de l'oxygène atmosphérique entre l'Observatoire de Paris et le Mont Valérien, retrouve les bandes A et B de Fraunhofer et celles de Janssen.

Warburg [146, 147] étudie le spectre ultraviolet et met également en évidence une absorption non proportionnelle à la pression. C'est à cette époque que la variation quadratique de la densité optique des bandes visibles avec la pression, trouvée par Janssen, a été rapprochée de la possibilité d'existence de molécules O_4 avancée par Baur [148].

En même temps que se découvrait le spectre de l'oxygène gazeux, Olewski [149], puis Liveing et Dewar [150 à 152], retrouvaient dans le liquide des bandes analogues à celles du gaz comprimé. Ensuite, Shaver [153], Mac Lennan, Smith et Wilhelm [154] ont étudié le spectre du liquide, de l'infrarouge à l'ultraviolet. Ces derniers attribuent toutes les bandes observées à des transitions entre l'état initial $^3\Sigma$ et divers états excités de la molécule O_2 . En étudiant la susceptibilité magnétique des mélanges oxygène-azote, Lewis [155] a suggéré l'existence de molécules $(O_2)_2$ dans l'oxygène condensé.

Ellis et Kneser [156] ont trouvé, dans le proche infrarouge, des termes prédits par Mulliken et donné une explication relative à l'existence des bandes entre 6 300 et 3 200 Å. Ils attribuent celles-ci à des transitions simultanées dans deux molécules O_2 , couplées au moment du choc $(O_2)_2$, ou ayant une certaine stabilité (O_4) .

Finkelburg et Steiner [157] ont montré que la bande située vers 7 600 Å ne ressemble pas aux bandes diffuses, situées entre 4 300 et 6 800 Å. Ils ont également effectué une étude de bandes triples entre 2 400 et 2 900 Å, à des pressions atteignant 600 atmosphères, et ont proposé et discuté trois interprétations possibles de ces bandes triples, les attribuant à trois branches d'un même bande, ou à une superposition à des bandes simples et diffuses d'une structure de vibration dans des molécules O_4 [158], ou encore à une structure de triplet provenant de transitions dans une molécule O_2 entre un niveau simple et un niveau triple, ce qui serait à rapprocher des bandes de Wulf [159], que ce dernier attribuait à O_4 . Ces travaux ont été continués par Salow et Steiner [160 à 162] qui apportent de plus amples résultats expérimentaux dans le visible jusqu'à 160 atmosphères, et qui ont étudié l'effet des gaz étrangers sur les bandes du spectre de l'oxygène, apportant ainsi une nouvelle base de discussion des solutions proposées par Finkelburg.

En France, les thèses de Guillien [163] et Herman [164] apportent alors des résultats complémentaires, l'une sur le spectre de l'oxygène liquide et l'autre sur celui de l'oxygène atmosphérique étudié sous de grandes épaisseurs et de faibles pressions. Les grandes longueurs de cuves utilisées par Herman ont permis à celui-ci de mettre en évidence quelques termes supplémentaires du système de bandes existant aux faibles pressions, et découvert par Herzberg [165].

En même temps, Prikhotko, Ruhemann et Federitenko [166 à 168] effectuaient une importante étude du spectre d'absorption de l'oxygène solide.

Parmi les résultats plus récents, nous citerons ceux de Heilpern qui a particulièrement étudié la région du spectre de l'oxygène entre 2 100 et 2 400 Å [169 à 171] et ceux de Herzog et Wieland [172] qui, dans la même région spectrale, apportent d'intéressantes précisions sur l'effet des hautes températures.

Nous n'entrerons pas dans le détail des travaux très intéressants traitant de la structure fine en émission et des spectres Raman et infrarouge lointain qui s'écartent trop du domaine spectral et des pressions élevées qui font l'objet de nos travaux. Nous renvoyons donc, par exemple, aux travaux de Herberg [173 à 177], Smith et Johnston [178], Welsh [179], Feast [180], Shimazu [181], Pillow [182] et Schlapp [183].

En même temps que nous poursuivions nos travaux sur le spectre d'absorption de l'oxygène fortement comprimé, il nous est parvenu quelques résultats nouveaux de travaux effectués sur le spectre d'absorption de l'oxygène gazeux comprimé jusqu'à 140 atmosphères, par Fahrenfort [184] et Ketelaar [185] et sur le spectre de l'oxygène liquide, par Dianov-Klovov [186 à 188] et Welsh [189]. Nous nous référons à ces résultats au cours de l'exposé de nos propres travaux.

Enfin, une étude faite par Coulon, Oksengorn,

S. Robin et Vodar [190] signale un comportement particulier de la bande infrarouge $1\,556\text{ cm}^{-1}$, induite par la pression.

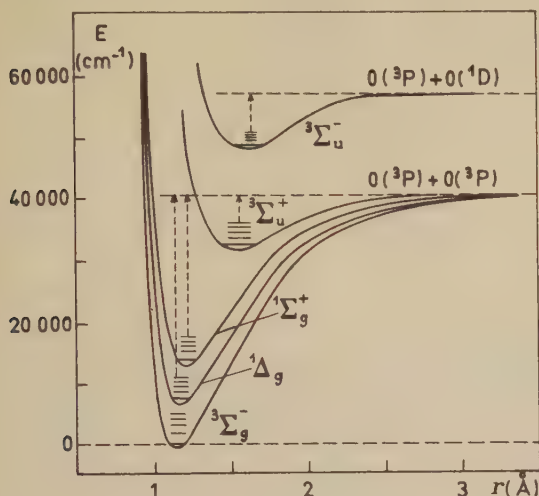


FIG. 42

b) *Classification.* — De tous ces travaux effectués sur l'oxygène solide, liquide ou gazeux comprimé jusqu'à 100 ou 140 atmosphères il résulte que le spectre de l'oxygène présente un grand nombre de bandes de forme et d'intensité différentes. Les études effectuées sur l'oxygène pur et mélangé à divers gaz étrangers ont permis de classer ces bandes en trois catégories :

1°) Celles dont le coefficient d'extinction maximum $\epsilon_{\max}$ varie proportionnellement à la pression partielle de l'oxygène et reste indépendant de la pression partielle d'un gaz étranger. Ces bandes sont attribuées à des transitions interdites dans les molécules normales O_2 ($1\Delta-^3\Sigma$ et $1\Sigma-^3\Sigma$), et sont comprises entre $6\,500$ et $13\,000\text{ Å}$.

2°) Les bandes pour lesquelles $\epsilon_{\max}$ varie proportionnellement au carré de la pression partielle d'oxygène et reste indépendant de la pression partielle d'un gaz étranger. Ces bandes, dont les longueurs d'ondes observées sont comprises entre $3\,000$ et $6\,500\text{ Å}$, seraient attribuées à des transitions électroniques doubles simultanées dans les molécules $(O_2)_2$, probablement formées au moment du choc de deux molécules O_2 , ou peut-être existant dans l'oxygène condensé ou comprimé à l'état de molécule O_4 ; ces transitions seraient les mêmes que dans le groupe précédent ($1\Delta-^3\Sigma$ et $1\Sigma-^3\Sigma$).

3°) Des bandes pour lesquelles $\epsilon_{\max}$ varie proportionnellement au carré de la pression partielle d'oxygène, et proportionnellement à la pression partielle d'un gaz étranger. Elles comprennent le spectre de bandes triples, compris entre $2\,400$ et $3\,060\text{ Å}$, qui ont été attribuées à des transitions interdites ($^3\Delta_u - ^3\Sigma_g^-$), induites par choc dans les molécules O_2 . Cette interprétation a été confirmée par le fait que

la limite de convergence de ce spectre est la même que celle des bandes de Herzberg $^3\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$ ($2\,425\text{ Å}$) et correspond à une dissociation des molécules O_2 en deux atomes normaux 3P .

Pour tout renseignement complémentaire concernant la détermination des niveaux, leur attribution aux bandes observées et le soulèvement des interdictions de ces bandes par les chocs intermoléculaires, nous renvoyons par exemple aux ouvrages de Finkelburg [39] et Herzberg [175, 177 et 191].

Sur la figure 42, nous avons représenté les courbes d'énergie potentielle de la molécule d'oxygène O_2 . Les transitions que nous appellerons ($^3\Sigma - ^1\Delta$) et ($^3\Sigma - ^1\Sigma$) sont les transitions ($^3\Sigma_g^- - ^1\Delta_g$) et ($^3\Sigma_g^- - ^1\Sigma_g^+$). Chacun de ces systèmes donne une série de bandes du fait que les transitions se font aux différents niveaux de vibration. Les principales bandes observées sont donc attribuées aux transitions suivantes : simples entre $6\,500$ et $13\,000\text{ Å}$ et doubles, simultanées, entre $3\,000$ et $6\,500\text{ Å}$.

$^3\Sigma - ^1\Delta$	12 600 Å
$(^3\Sigma - ^1\Delta) + \nu_1$	10 600 Å
$(^3\Sigma - ^1\Delta) + \nu_2$	9 190 Å
.....	
$^3\Sigma - ^1\Sigma$	7 620 Å
$(^3\Sigma - ^1\Sigma) + \nu_1$	6 880 Å
.....	
$2(^3\Sigma - ^1\Delta)$	6 299 Å
$2(^3\Sigma - ^1\Delta) + \nu_1$	5 773 Å
$2(^3\Sigma - ^1\Delta) + \nu_2$	5 323 Å
.....	
$2(^3\Sigma - ^1\Delta\ ^1\Sigma)$	4 770 Å
$2(^3\Sigma - ^1\Delta\ ^1\Sigma) + \nu_1$	4 464 Å
.....	
$2(^3\Sigma - ^1\Sigma)$	3 803 Å
$2(^3\Sigma - ^1\Sigma) + \nu_1$	3 607 Å
$2(^3\Sigma - ^1\Sigma) + \nu_2$	3 436 Å
.....	

La courbe $^3\Sigma_u^+$ de la figure 42 correspond au système des bandes de Herzberg $^3\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$. Le système de bandes $^3\Delta_u - ^3\Sigma_g^-$ correspond à des énergies du même ordre.

La courbe $^3\Sigma_u^-$ vers les grandes énergies correspond au système des bandes de Schuman-Runge ($^3\Sigma_u^- - ^3\Sigma_g^-$) permises et dont la limite de convergence se situe plus loin dans l'ultraviolet ($1\,759\text{ Å}$), où se produit la dissociation de la molécule O_2 en un atome normal (3P) et un atome excité (1D).

Nos travaux ont porté surtout sur l'effet de pression et de température sur les systèmes ($^3\Sigma - ^1\Sigma$), $2(^3\Sigma - ^1\Delta)$, $2(^3\Sigma - ^1\Delta\ ^1\Sigma)$, $2(^3\Sigma - ^1\Sigma)$ et ($^3\Delta_u - ^3\Sigma_g^-$). L'effet des gaz étrangers a été étudié de façon plus succincte sur ces mêmes systèmes. Enfin nous avons effectué quelques mesures de l'effet de pression sur le continu existant dans le domaine des longueurs d'ondes inférieures à $2\,425\text{ Å}$.

2. — Nos travaux sur l'oxygène comprimé

a) Spectre de l'oxygène pur comprimé, à température ordinaire [192].

1°) Bandes du système ($^3\Sigma - ^1\Sigma$). — Ce système comprend deux bandes suffisamment intenses pour permettre des mesures : ce sont les bandes 7 620 et 6 880 Å. La bande 6 880 Å se comporte comme la bande 7 620 Å, mais son intensité est environ dix fois plus faible ($\epsilon_{\max} = 3,3 \cdot 10^{-3}$ pour une pression de 1 000 kg/cm² et une température de 22 °C, au lieu de $36 \cdot 10^{-3}$ pour la bande 7 620 Å dans les mêmes conditions). Nous donnerons donc surtout des résultats relatifs à la bande 7 620 Å.

Les auteurs antérieurs ayant effectué des mesures jusqu'à 150 atmosphères ont noté que le coefficient d'extinction $\epsilon_{\max}$ au maximum de cette bande varie proportionnellement à la pression d'oxygène [161, 185].

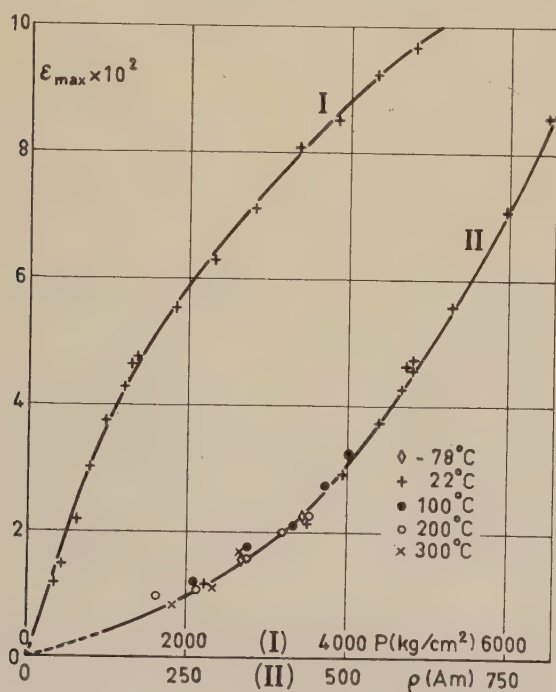


FIG. 43. — Variation du coefficient d'extinction au maximum de la bande O₂ 7 620 Å°.

La figure 43, relative à nos mesures, montre qu'aux pressions élevées (courbe I) il n'en est rien : ϵ croît moins vite que P. Cela n'a rien d'étonnant car, sous plusieurs milliers d'atmosphères, les pressions varient très vite avec la concentration moléculaire. En portant $\epsilon_{\max}$ en fonction de la densité relative ρ (courbe II) nous n'obtenons pas non plus une droite : $\epsilon_{\max}$ varie plus vite que ρ . (La région des courbes tracée en pointillés est relative au domaine des mesures de Salow).

La figure 44 représente quelques profils de la bande 7 620 Å à diverses pressions. Sur le profil correspondant à une pression de 360 kg/cm², on constate

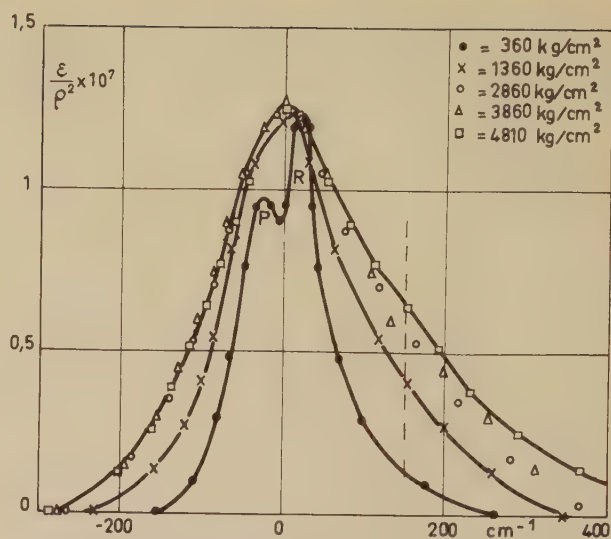


FIG. 44. — Evolution du profil de la raie O₂ 7 620 Å° avec la pression d'oxygène.

que la bande est séparée en deux branches P et R. Cette séparation disparaît vers 500 à 600 atmosphères. En allant vers les pressions plus faibles, la séparation est de plus en plus marquée et, sous quelques atmosphères, il apparaît une structure de rotation. Nous n'avons pas pu effectuer de mesures aux très faibles pressions, car nous ne disposions pas de longueurs absorbantes suffisantes. Nous avons effectué les mesures de $\epsilon_{\max}$ au maximum de la branche R (la plus intense) comme l'avait fait Salow.

La demi-largeur de la bande croît lentement lorsque la pression augmente. On observe surtout un renforcement du flanc de la bande vers les courtes longueurs d'ondes dans la région 7 500-7 530 Å. Au maximum, $\frac{\epsilon}{\rho^2}$ est à peu près constant, alors qu'il croît légèrement avec la pression sur les ailes. Il en résulte que l'intensité intégrée $\int \frac{\epsilon d\nu}{\rho^2}$ n'est pas constante. On constate, par contre, que $\int \frac{\epsilon d\nu}{\rho^3}$ est

sensiblement constant entre 600 et 5 000 atmosphères (soit environ de 450 à 830 amagats). Il n'a pas pu être fait de rapprochement de nos profils avec celui donné, à faible pression, par Fahrenfort [184], car celui-ci ne donne pas d'échelle de longueur d'onde et n'indique pas de séparation de la bande en deux branches P et R.

En comprimant de l'oxygène jusqu'à 5 000 kg/cm², à température ordinaire, nous atteignons des densités relatives au moins égales à celle du liquide à la pression atmosphérique. Nous avons comparé, sur la figure 45, $\epsilon_{\max}$ de la bande 7 620 Å dans l'oxygène gazeux comprimé et dans l'oxygène liquide. Nous avons porté $\frac{\epsilon_{\max}}{\rho}$ en fonction de ρ . F, S_l et R_g sont les résultats d'études effectuées respectivement, sur

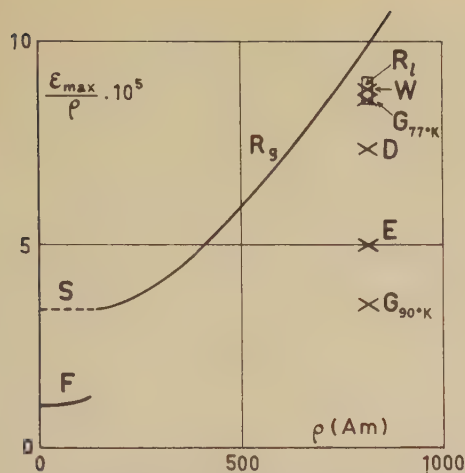


FIG. 45. — Comparaison des résultats obtenus au maximum de la bande O_2 7620 Å par compression du gaz à température ordinaire et avec l'oxygène liquide à pression atmosphérique.

O_2 comprimé, par Fahrenfort, Salow et nous-même. E, $G_{77^\circ K}$, $G_{90^\circ K}$, W et D sont les valeurs trouvées dans O_2 liquide respectivement par Ellis et Kneser, Guillien, Welsh et Dianov-Klovok. L'ensemble des points résultant de nos mesures sur O_2 liquide se situe dans le domaine marqué R_l . Ceci montre qu'au maximum de la bande 7620 Å l'absorption dans le liquide est voisine de l'absorption dans le gaz comprimé à la même densité d'environ 816 amagats.

La portion rectiligne de la courbe montre, de même que nous l'avons vu sur la figure précédente, la constance de $\frac{\epsilon}{\rho^2}$ dans un grand domaine de densité. Aux

faibles densités, notre courbe (R_g) se raccorde aux valeurs de Salow (S) par le fait que, comme lui, nous avons mesuré ϵ au sommet de la branche R.

Les données dont nous avons eu connaissance jusqu'ici sur l'absorption de la bande 7620 Å, tant dans O_2 faiblement comprimé que dans l'oxygène atmosphérique, sont trop divergentes pour être vraiment comparées entre elles et à nos résultats aux pressions élevées. Il est très probable qu'une des raisons des divergences est liée à la difficulté bien connue des mesures d'intensités en présence de structure de vibration-rotation. Fahrenfort a comparé l'absorption de la raie 7620 Å sous 1 mètre d'oxygène liquide avec des résultats sur O_2 comprimé et avec l'absorption de la raie 7620 Å sous 800 mètres d'oxygène atmosphérique à la densité de 1 amagat. Cela le conduit à conclure que le mécanisme d'absorption doit être différent pour O_2 atmosphérique et pour les états denses : gaz comprimé ou liquide. Or, une telle comparaison ne semble pas très correcte et ne permet guère de conclure. En effet, le produit :

ρ (amagats) $\times l$ (mètres) $\neq$ 800 amagats $\times$ mètres, est le même dans les deux cas, mais pour pouvoir comparer les absorptions, il faudrait que celles-ci soient proportionnelles à la densité (Beer) comme elles le sont à la longueur (Lambert), et nous avons montré précédemment que $\epsilon_{\max}$ varie au moins comme ρ^2 aux états denses.

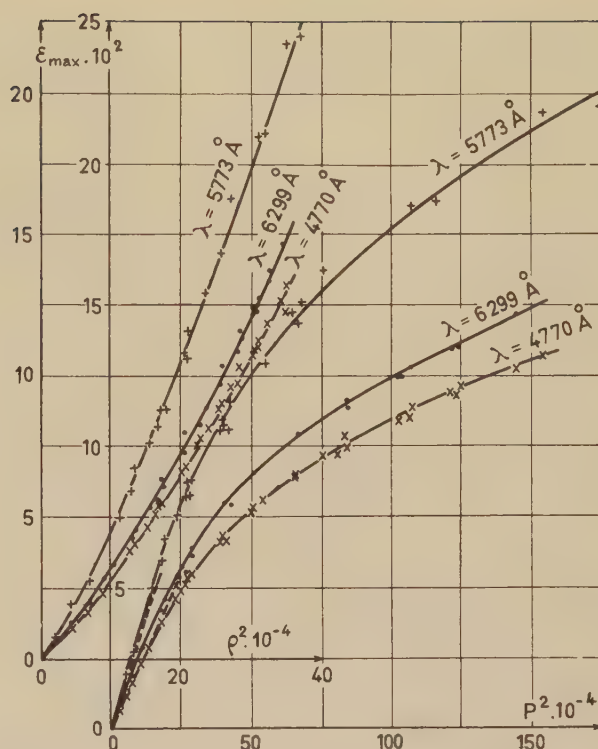


FIG. 46

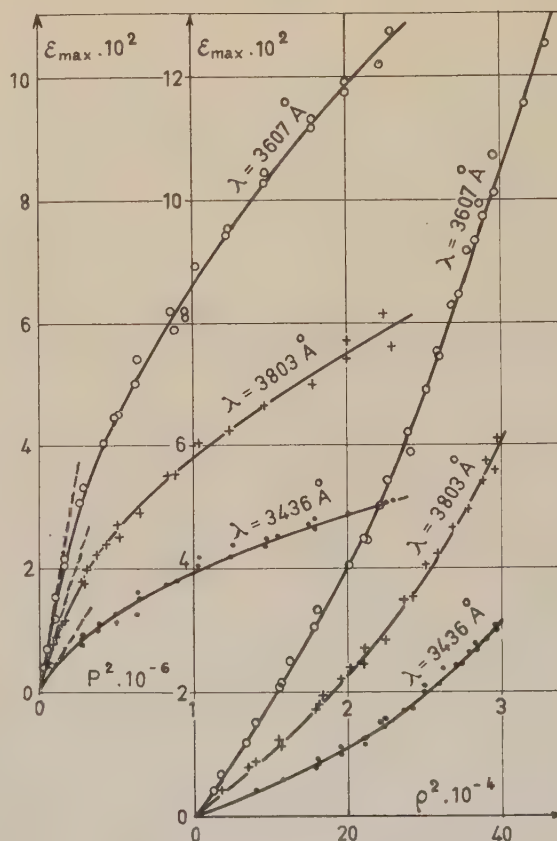


FIG. 47

Nous devons noter également qu'en faisant varier la pression jusqu'à 5 000 atmosphères, il n'a été constaté aucun déplacement appréciable du maximum des bandes 7 620 et 6 880 Å.

2°) *Les transitions doubles simultanées* [193, 194]. — Nous n'avons pu étudier que les plus intenses. Les auteurs antérieurs, à faibles pressions, avaient trouvé une dépendance quadratique de $\epsilon_{\max}$ en fonction de la pression d'oxygène.

Sur les figures 46 et 47, nous avons porté $\epsilon_{\max}$ en fonction du carré de la densité ρ^2 (courbe I) et du carré de la pression P^2 (courbes II). Les droites en pointillé sur les courbes en P^2 représentent le prolongement des droites $\epsilon_{\max} = f(P^2)$ obtenues par Salow et Steiner jusqu'à $10^{-4} \cdot P^2 \sim 2,5$. On peut remarquer que $\epsilon_{\max}$ varie moins vite que P^2 et un peu plus vite que ρ^2 . Pour des pressions de 100 à 5 000

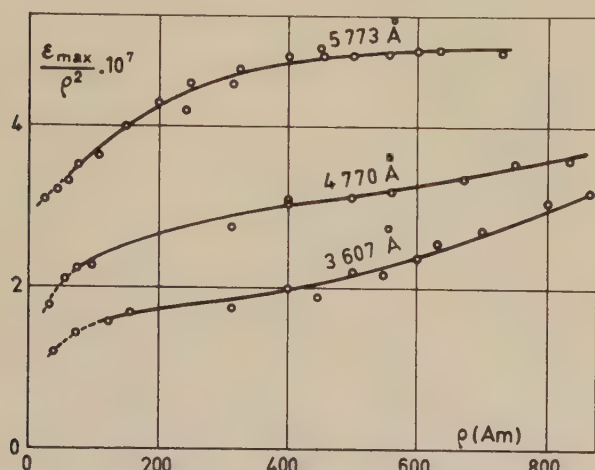


FIG. 48

atmosphères, nous avons représenté (fig. 48) $\frac{\epsilon_{\max}}{\rho^2}$ en fonction de ρ pour la bande la plus intense de chacun des trois groupes de transitions simultanées. On voit que $\epsilon_{\max}$ varie effectivement plus vite que ρ^2 , mais cependant assez peu, puisque le rapport $\frac{\epsilon_{\max}}{\rho^2}$ n'a même pas une valeur double à 5 000 atmosphères de celle qu'il a à 100 atmosphères. Une loi de variation de la forme $\epsilon_{\max} = k \rho^x$, avec $x \neq 2,4$ représenterait sensiblement nos résultats, mais une relation de la forme $\epsilon_{\max} = A\rho + B\rho^2 + C\rho^3$ serait évidemment préférable.

Les figures 49 et 50 représentent les profils de quelques bandes, obtenus en portant le rapport $\frac{\epsilon}{\epsilon_{\max}}$ pour diverses pressions comprises entre 700 et 1 300 atmosphères en fonction de la distance $(\nu - \nu_0)$ au maximum en cm^{-1} . Nous avons en outre représenté en pointillé les profils obtenus par Salow et Steiner pour des pressions inférieures à 150 kg/cm^2 . Nous avons voulu montrer ainsi que les profils aux envi-

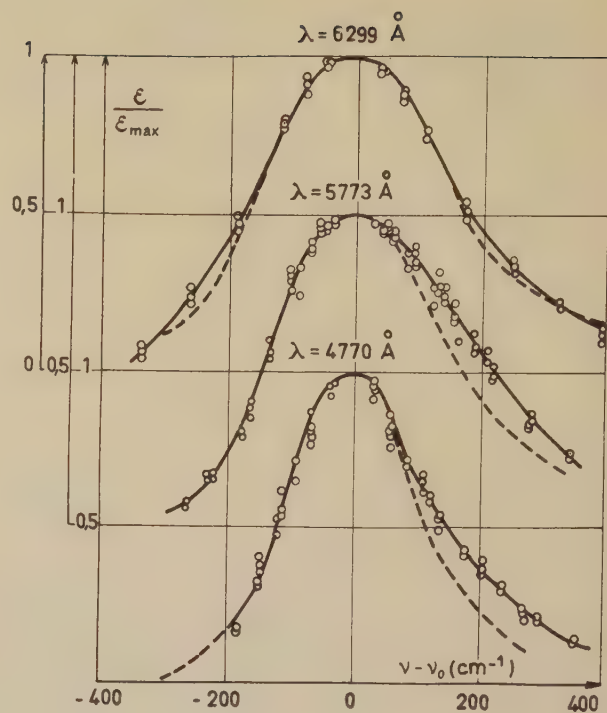


FIG. 49

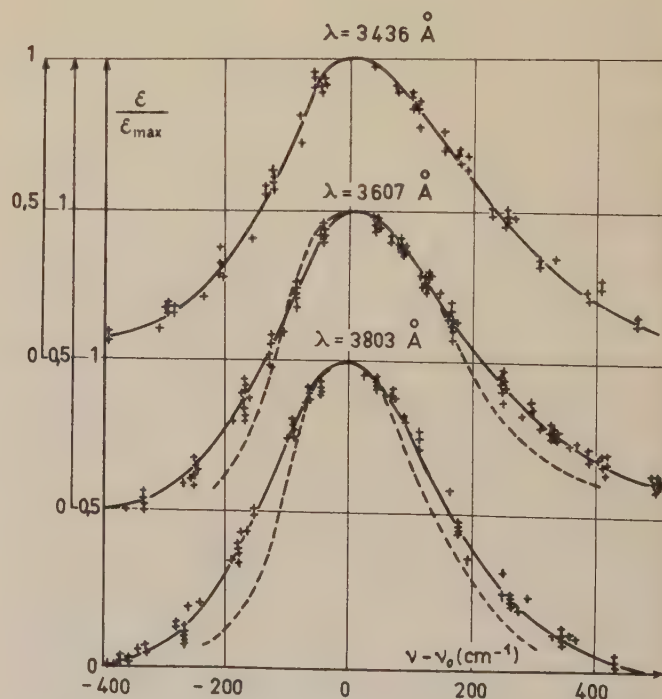


FIG. 50

rons de 1 000 atmosphères sont assez peu différents de ceux à environ 100 atmosphères. La forme de ces profils varie très peu aux environs des maxima, mais un peu plus sur les ailes. Le « pied de bande » s'étend en moyenne de 700 cm^{-1} à 50 atmosphères à

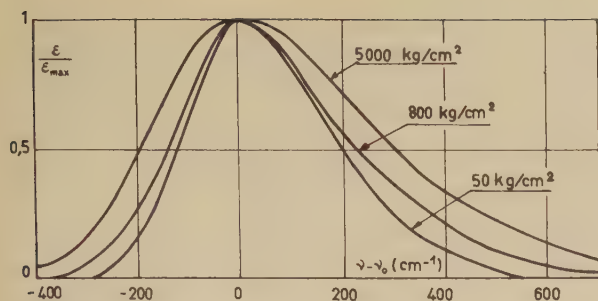


FIG. 51. — Variation du profil de la bande 3 607 Å avec la pression, à 20 °C.

1 200 cm⁻¹ pour 5 000 atmosphères. Nous avons représenté comme exemple (fig. 51) la variation du profil de la bande 3 607 Å en fonction de la pression.

Certains auteurs ont fait remarquer la possibilité d'un comportement un peu particulier de $\epsilon_{\max}$ des bandes 6 299 et 4 770 Å, lorsque la densité relative ou la concentration d'oxygène varie. Nous venons de voir qu'aucune anomalie importante n'a été mise en évidence dans les variations des profils avec la pression; il en est de même pour l'influence de la densité sur $\epsilon_{\max}$ des différentes bandes ainsi que le montre le tableau I. Nous avons porté sur ce tableau les $\epsilon_{\max}$ aux densités de 565 et 110 amagats, à 20 °C (les valeurs suivies de la lettre S ont été empruntées à Salow).

TABLEAU I

Transitions	$\lambda(\text{\AA})$	$\epsilon_{\max} \cdot 10^2$	
		565 amag.	110 amag.
$2(^3\Sigma - ^1\Delta) \dots\dots\dots$	6 299	11,84	0,3
$2(^3\Sigma - ^1\Delta) + \nu_1 \dots\dots$	5 773	15,9	0,42
$2(^3\Sigma - ^1\Delta) + \nu_2 \dots\dots$	5 323	1,3	0,025 S
$2(^3\Sigma - ^1\Delta \ ^1\Sigma) \dots\dots\dots$	4 770	12,7	0,33
$2(^3\Sigma - ^1\Delta \ ^1\Sigma) + \nu_1 \dots\dots$	4 464	0,86	0,02 S
$2(^3\Sigma - ^1\Sigma) \dots\dots\dots$	3 803	4,25	0,115
$2(^3\Sigma - ^1\Sigma) + \nu_1 \dots\dots\dots$	3 607	7,5	0,2
$2(^3\Sigma - ^1\Sigma) + \nu_2 \dots\dots\dots$	3 436	2,06	0,056 S
$2(^3\Sigma - ^1\Sigma) + \nu_3 \dots\dots\dots$	3 282	0,32	0,0083 S

Le rapport des $\epsilon_{\max}$ aux différentes densités est à peu près le même pour toutes les bandes, sauf dans le cas de la bande 5 323 Å, pour laquelle il sera nécessaire de reprendre les mesures à basses pressions avec de plus grandes longueurs absorbantes.

A partir d'un grand nombre de profils tracés en portant ϵ en fonction de $(\nu - \nu_0)$ à différentes pressions, nous avons pu évaluer les surfaces de bandes en fonction de la densité relative, ces surfaces $\frac{1}{\rho^2} \int \epsilon d\nu$ étant exprimées en cm⁻¹/cm × amagats².

La figure 52 représente les variations des surfaces de trois des bandes étudiées, jusqu'à 600 amagats pour les bandes 5 773 et 6 299 Å, et jusqu'à 840 amagats pour la bande 3 607 Å. Jusque vers 550 amagats, une relation de la forme :

$$\int \epsilon d\nu = A\rho^2 + B\rho^3$$

peut convenir, mais, au delà, l'augmentation de la surface $\int \epsilon d\nu$ s'accélère et il faut ajouter un terme en ρ^4 .

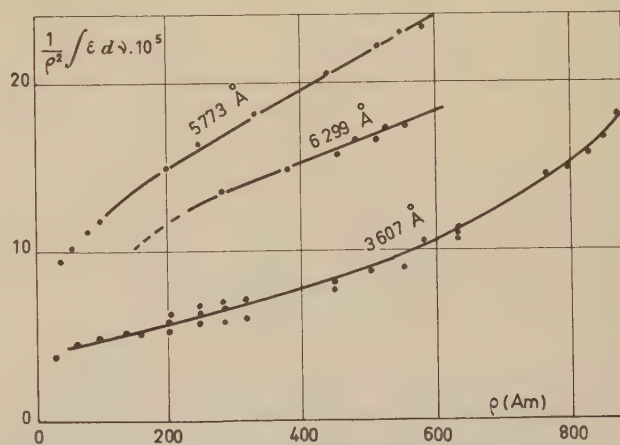


FIG. 52. — Variation de l'intensité intégrée avec la densité, à 20 °C.

Comme pour les bandes du système précédent, il n'a pas été constaté de déplacement notable des maxima. Les expériences ayant été faites avec une dispersion de 6 Å par millimètre, malgré le sommet très arrondi des bandes, un déplacement de quelques angströms des maxima aurait été certainement décelé.

3°) *Bandes triples* ($^3\Delta_u - ^3\Sigma_g^-$). — Les résultats obtenus avec les bandes triples montrent que celles-ci perdent leur structure aux pressions élevées. Sur la figure 53, les courbes II et III montrent en outre que ces bandes perdent, non seulement leur structure, mais aussi leur netteté et, lorsque la pression croît, elles tendent à se fondre dans une absorption continue [195].

Dans cette région du spectre, les bandes triples sont superposées à une absorption continue qui croît très vite lorsque l'on va plus loin vers les courtes longueurs d'ondes, et prend de plus en plus d'importance au fur et à mesure que la pression croît. Ceci est visible sur la figure 53 : à 100 atmosphères (spectre I), bandes triples et continu sont à peu près d'intensité égale, alors qu'à 1 250 atmosphères (spectre III), la bande est presque disparue. Il est de ce fait impossible d'étudier séparément les variations d'intensité à hautes pressions des bandes triples et du continu. Heureusement, à des pressions relativement basses, il ressort des travaux d'auteurs anté-

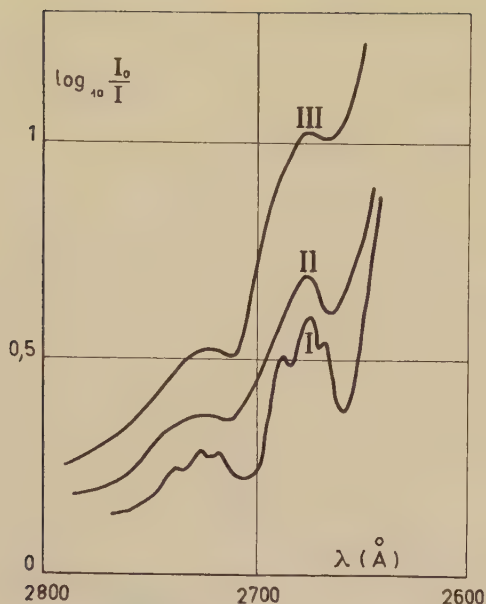


Fig. 53. — Disparition de la structure des bandes triples aux fortes pressions.

I : 96 Am, $l = 42$ cm II : 500 Am, $l = 1,4$ cm
 III : 586 Am, $l = 1,4$ cm

rieurs que les variations des coefficients d'extinction des bandes triples et du continu, en fonction de la pression et de la longueur d'onde, sont de même sens et du même ordre de grandeur. Aux fortes pressions, il n'en est pas exactement de même, du fait de la déformation des bandes et de leur disparition progressive due en partie au recouvrement mutuel des « pieds de bandes ». Néanmoins, nous avons effectué quelques mesures des $\epsilon_{\max}$ (bande triple + continu), au maximum de la bande centrale de certaines bandes triples, pour les pressions allant jusqu'à environ 300 atmosphères, puis au maximum des bandes résultant de la fusion des trois composantes. Aucun déplacement important n'a été constaté pour les maxima centraux de ces bandes triples dont la position a été comparée à la raie 2537 Å du mercure superposée aux spectres d'absorption.

Les variations des coefficients d'extinction $\epsilon_{\max}$ sont représentées sur la figure 54 en fonction de P^2 et, sur la figure 55, en fonction de ρ^2 . Les ϵ croissant d'autant plus vite que l'on va plus vers les courtes longueurs d'ondes, nous avons employé des échelles différentes en ordonnée. Les auteurs antérieurs avaient trouvé une variation proportionnelle à P^2 . Nous constatons que les $\epsilon_{\max}$ varient moins vite que P^2 . Bien que cela n'ait pas grande signification, nous avons constaté que, au delà de 300 atmosphères, les variations se rapprocheraient plutôt d'une loi linéaire en P . Sur la figure 55, on constate que $\epsilon_{\max}$ est à peu près proportionnel à ρ^2 jusque vers 400 amagats, puis croît un peu plus vite que ρ^2 .

4°) Absorption continue de 2400 à 2000 Å. — Heilpern a effectué des mesures très précises dans cette région spectrale, entre 0 et 130 atmosphères

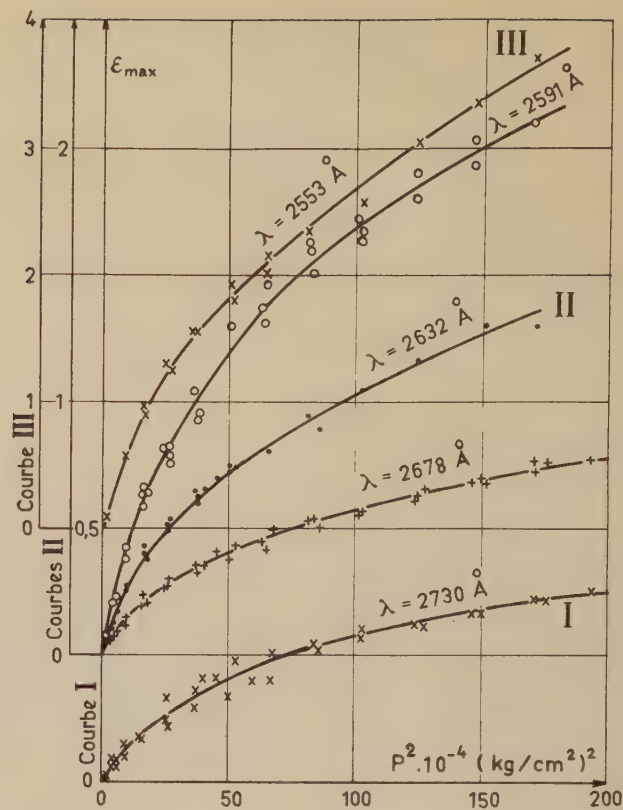


FIG. 54

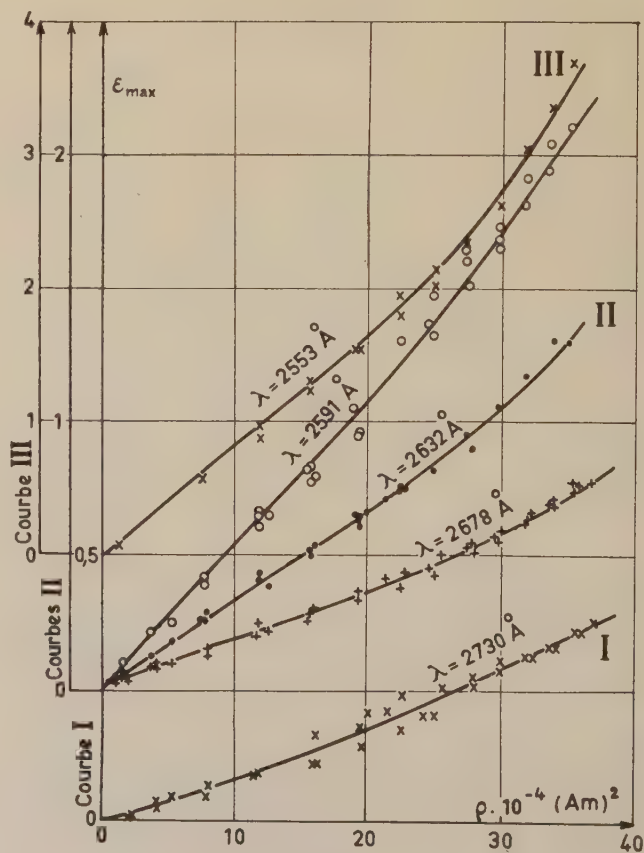


FIG. 55

[169, 170]. Le coefficient d'extinction ϵ dépendrait très peu de la longueur d'onde et varierait à peu près comme : $\epsilon = \epsilon_0 P^x$ (avec $x = 2, 12$), P étant la pression de l'oxygène.

Sous de faibles épaisseurs, nous avons essayé de déterminer ϵ pour des pressions plus élevées. Il devient indispensable de remplacer P par la densité ρ . Nous avons trouvé une dépendance quadratique $\epsilon \sim A\rho^2$ jusqu'à environ 350 amagats dans la région 2 350-2 400 Å, et jusqu'à 250 amagats vers 2 000-2 100 Å.

En réalité, nous avons effectué des mesures dans cette région spectrale jusqu'à 1 300 atmosphères, soit plus de 600 amagats, avec des cuves dont les épaisseurs varient de 0,02 à 0,4 cm, mais, aux fortes pressions, les recoupements des résultats montrent que la loi de Lambert n'est plus vérifiée. Plus les cuves sont courtes, plus $\epsilon = \frac{1}{l} \log_{10} \frac{I_0}{I}$ est faible; ces

écarts sont vraisemblablement dus à de la lumière parasite, et notamment à un accroissement de la diffusion avec la pression, qui perturbe d'autant plus les mesures que nous utilisons une cuve à réflexion et que nous allons plus loin vers les courtes longueurs d'onde.

b) *Effet de température* (—78 à +300 °C) [196, 197]. — Si l'effet de densité aux très fortes pressions n'avait pas été étudié, l'effet de la température ne l'a pas été non plus, même aux pressions relativement basses.

1°) *Sur la bande 7 620 Å du système ($^3\Sigma - ^1\Sigma$)*. — Des mesures analogues à celles décrites ci-dessus ont été effectuées à différentes températures (—78, 100, 200, et 300 °C). La figure 56 montre que le coefficient d'extinction ϵ_m au maximum de la bande varie presque linéairement avec la pression, sauf à —78 °C,

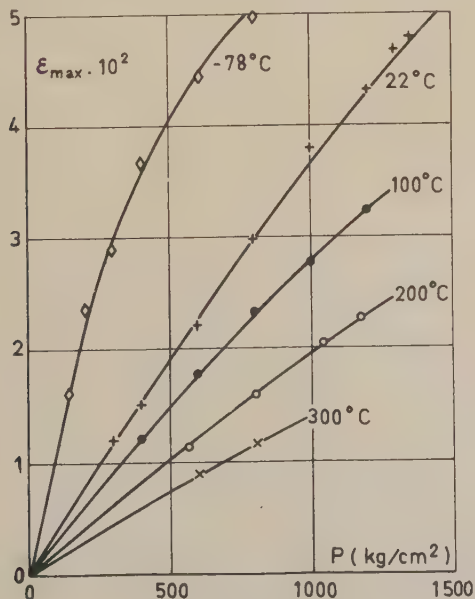


FIG. 56

mais cela tient au fait qu'à —78 °C on atteint des densités bien plus élevées. Les mêmes valeurs de $\epsilon_{\max}$ ont été portées sur la figure 43, déjà vue précédemment, en fonction de la densité relative ρ : l'effet de température à densité constante de —78 à +300 °C est négligeable.

Guillien avait déduit un effet de température considérable sur le maximum de la bande 7 620 Å, de l'étalement des points $G_{77^\circ K}$, E et $G_{90^\circ K}$ donnés figure 45, et relatifs au coefficient d'extinction de la bande 7 620 Å dans l'oxygène liquide. Après avoir fait nous-mêmes un certain nombre de mesures sur O_2 liquide, et trouvé une bonne concordance avec la valeur W communiquée par Welsh, ainsi qu'avec le point $G_{77^\circ K}$ et les récentes valeurs de Dianov-Klovov, il semble que la suggestion de Guillien ne soit pas à retenir. La valeur trouvée par Ellis est un peu trop basse et la valeur de Guillien $G_{90^\circ K}$ beaucoup trop faible.

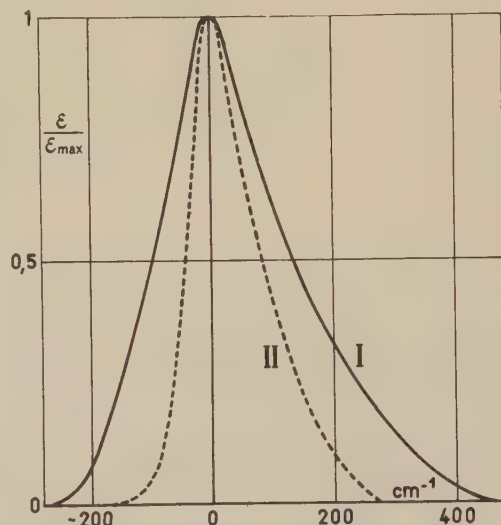


FIG. 57. — Comparaison du profil de la bande O_2 7 620 Å pour une même densité de 800 Am.

I : dans le gaz à 295 °K II : dans le liquide à 90 °K

L'influence de la température sur le profil est faible, mais non négligeable. Nous avons tracé figure 57 deux profils correspondant à peu près à la même densité amagat : l'un provenant d'un spectre de l'oxygène liquide à 90 °K et l'autre d'un spectre de l'oxygène gazeux à 4 600 atmosphère et à la température ordinaire de 295 °K. Le profil est à peine 1,8 fois plus large avec O_2 gazeux qu'avec le liquide. Le rapport des coefficients d'extinction intégrés sur toute la largeur de cette bande dans le liquide à 90 °K et dans le gaz à même densité et 295 °K donne :

$$\frac{\int \epsilon d\nu_{\text{gaz}}}{\int \epsilon d\nu_{\text{liq}}} \neq 1,9,$$

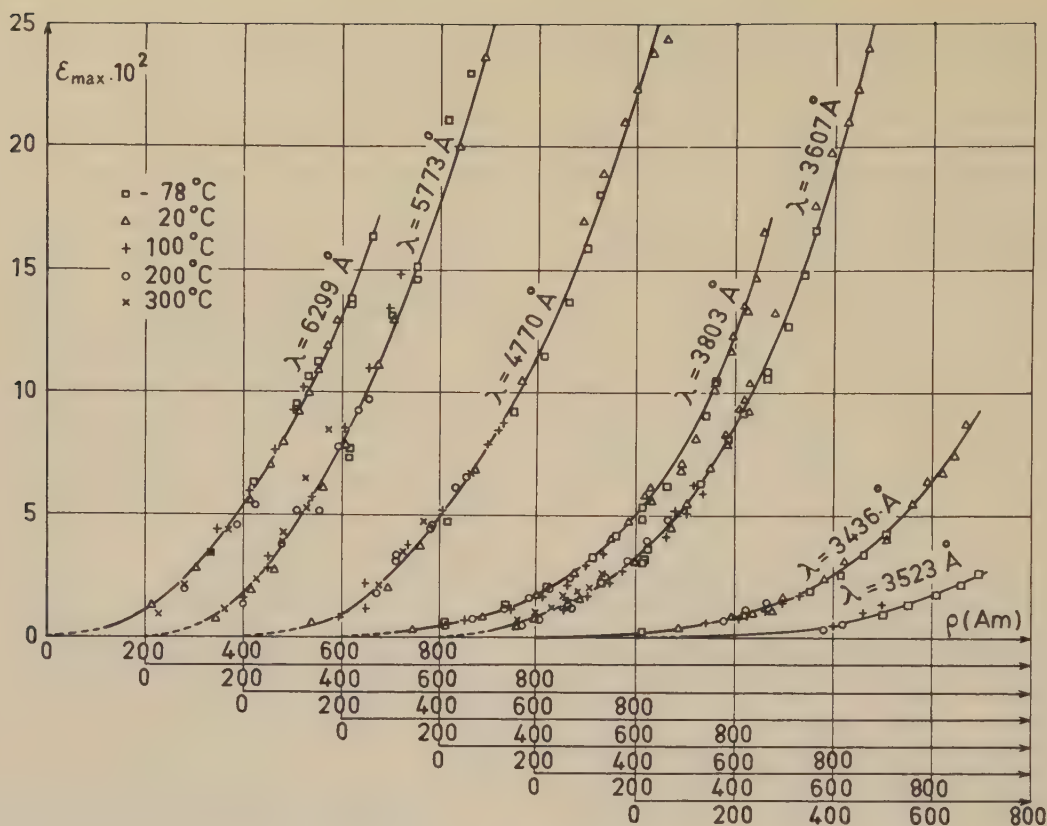


FIG. 58

ce qui est relativement peu pour une aussi forte variation de la température absolue qui est plus que triplée.

2°) *Sur les transitions doubles.* — Sur la figure 58, nous avons porté $\epsilon_{\max}$ en fonction de ρ et de la température pour les sept bandes étudiées. Tout comme pour le cas précédent, l'effet de température sur les maxima est très faible et ne dépasse guère la précision des mesures. Il semble cependant que $\epsilon_{\max}$ soit un peu plus important pour les températures les plus élevées.

Toutes ces bandes se comportant de la même manière, nous avons représenté figure 59 quelques profils d'une seule d'entre elles, la bande 3 607 Å, à tem-

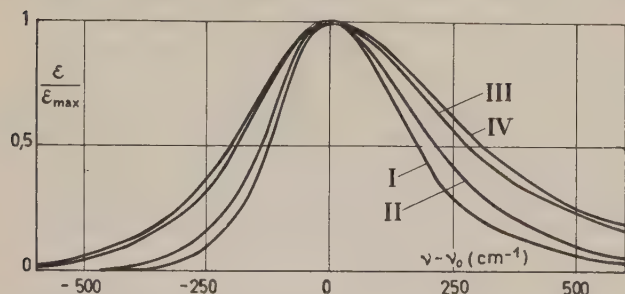


FIG. 59. — Evolution du profil de la bande O_2 3 607 Å avec la température.

I : 420 Am, — 78 °C
III : 420 Am, 200 °C

II : 420 Am, 20 °C
IV : 330 Am, 300 °C

pérature variable et densité constante (sauf à 300 °C). L'élargissement en fonction de T est très net et cela, ajouté à un léger accroissement de $\epsilon_{\max}$ avec T , donne une augmentation de $\int \epsilon d\nu$ sensiblement proportionnelle à T et du même ordre de grandeur que celle constatée pour la bande 7 620 Å.

3°) *Sur les bandes triples.* — Nous avons remarqué précédemment que l'effet des fortes densités est de provoquer la disparition de la structure de triplet; il n'est pas le seul, car l'élévation de température produit également cette disparition de façon très rapide. Herzog et Wieland avaient déjà constaté un tel phénomène à 1 190 °C et sous quelques amagats.

La figure 60 représente la région des plus grandes longueurs d'ondes de ce spectre de triplet. On voit tout d'abord l'effet considérable de la température, moins sur l'absorption que sur la structure des bandes. Ces dernières sont en effet presque totalement disparues à 150 amagats et 300 °C, alors qu'à — 78 °C la structure de bandes triples subsiste encore à 500 amagats, et que des bandes sont encore très nettes à 750 amagats, c'est-à-dire presque à la densité de l'oxygène liquide. A des températures inférieures à — 78 °C, la structure triple serait probablement visible encore à des densités supérieures à 500 amagats, puisque Ciechomski [198] aurait pu en observer dans l'oxygène liquide.

L'effet de température sur l'intensité totale est

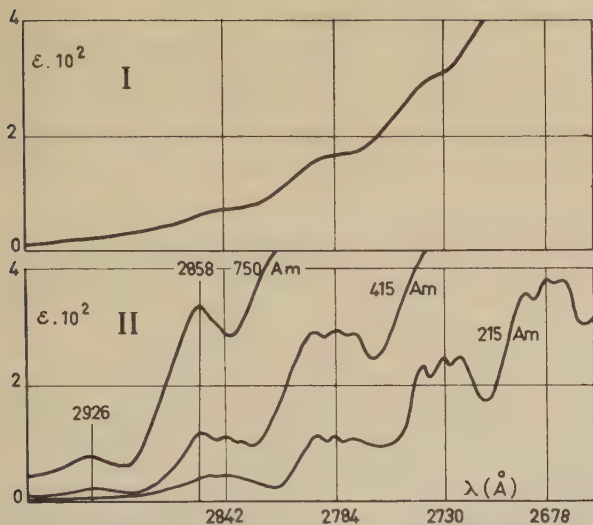


FIG. 60. — Effet de température et de densité dans la région des bandes triples.

I : 150, Am, 300 °C

II : — 78 °C

relativement moins important que sur la structure. Néanmoins, nous avons évalué approximativement les intensités intégrées dans quelques « zones de spectres ». Les régions les plus perturbées étant les régions situées entre les bandes, nous avons choisi comme « zones » des régions allant du milieu λ_1 d'une bande au milieu λ_2 de la bande suivante, comme par exemple de 2 784 à 2 730 Å, de 2 730 à 2 678 Å, etc. Pour une même densité de 150 amagats, on trouve que :

$$\left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon d\nu \right) \text{ à } 300 \text{ °C} \sim 2 \left(\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \epsilon d\nu \right) \text{ à } -78 \text{ °C}$$

On pourrait en quelque sorte déduire une loi générale de l'effet de température de ces quelques observations sur les systèmes de bandes s'étendant de 2 425 à 7 620 Å. L'effet de température, lorsqu'on triple la température absolue, est relativement très faible dans la région du maximum des bandes (cependant un peu plus fort pour les bandes triples). Par contre, il se produit une augmentation notable de l'intensité des ailes des bandes, entraînant un élargissement et un allongement des « pieds de bandes ». Cette augmentation des ailes pourrait expliquer, tout au moins en partie, la disparition de la structure des bandes triples dont les composantes sont très rapprochées. L'intensité intégrée serait environ doublée quand on triple la température absolue.

c) *Effet de gaz étrangers.* — Nous n'avons pas fait une étude systématique de cet effet, de tels travaux devant être effectués par un autre laboratoire. Nous avons cependant fait quelques mesures que nous rapportons ici sous toutes réserves, afin de vérifier si, aux pressions élevées, les résultats sont les mêmes que ceux trouvés à faibles pressions par les auteurs antérieurs.

Nous savons que (voir par exemple Salow [161]), jusqu'à 100 ou 150 atmosphères, il n'a été trouvé au-

cune influence des gaz étrangers, ni sur les bandes du système $^3\Sigma - ^1\Sigma$, ni sur les systèmes de transitions doubles simultanées, mais par contre une augmentation du coefficient d'extinction ϵ , pour les bandes triples, proportionnel à la densité relative du gaz étranger ajouté.

Nous avons constaté que, comme il était prévisible, pour des pressions plus élevées, l'influence des gaz étrangers sur les systèmes de bandes existant entre 3 000 et 7 800 Å n'est pas nulle. La figure 61a présente deux profils de la bande 7 620 Å (transition simple $^3\Sigma - ^1\Sigma$) correspondant, l'un à une pression d'oxygène de 425 atmosphères, et l'autre à la même pression d'oxygène, mais après avoir ajouté de l'azote jusqu'à obtention d'une pression finale de 1 425 atmosphères. La différence n'est pas très importante, mais est cependant non négligeable.

L'effet n'est pas nul non plus sur les transitions doubles simultanées, ainsi que le montre la figure 61b. Les profils des bandes sont peu déformés par l'introduction d'argon en quantité variable, sur une quantité fixe d'oxygène de 300 amagats. Par contre, les coefficients d'extinction ϵ augmentent légèrement avec la quantité d'argon, que nous avons fait croître jusqu'à obtention d'un mélange en quantités à peu près égales d'argon et d'oxygène (300 amagats environ).

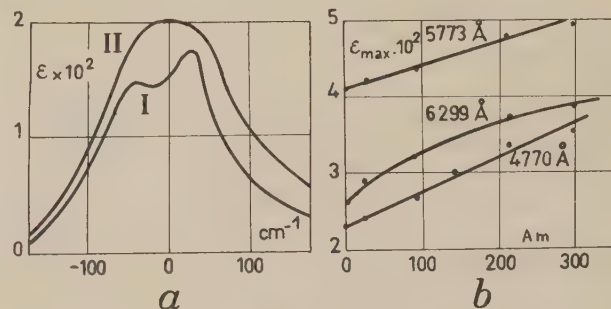


FIG. 61. — Effet des gaz étrangers.

a I : O₂ pur 425 atm.

II : O₂ pur 425 atm + N₂ jusqu'à 1 425 atm.

b : variation de $\epsilon_{\max}$ avec la densité approximative d'argon ajoutée à 300 Am d'oxygène.

3. — Discussion des résultats obtenus

a) *Sur l'absorption en fonction de la densité.* — Nous avons vu que, pour les transitions ($^3\Sigma - ^1\Sigma$), $\epsilon_{\max}$ ne varie pas proportionnellement à ρ comme prévu antérieurement [162, 185], mais au moins comme ρ^2 . Cela est en effet beaucoup plus normal si on considère que ces transitions se produisent lors des rencontres de deux molécules O₂, car le nombre des chocs Z peut alors être représenté par une expression dans laquelle Z est proportionnel au carré n^2 du nombre de molécules par cm³ :

$$Z = \frac{1}{2} n^2 \pi d^2 \bar{V}_r,$$

où d est le diamètre d'une molécule d'oxygène et $\bar{V}_r$

la vitesse relative moyenne des molécules entre elles, qui peut être représentée par :

$$\bar{V}_r = 2\sqrt{2} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}.$$

L'influence de la densité sur les maxima des transitions simples (système $^3\Sigma - ^1\Sigma$) et des transitions doubles simultanées [$2(^3\Sigma - ^1\Delta)$, $2(^3\Sigma - ^1\Delta^1\Sigma)$ et $2(^3\Sigma - ^1\Sigma)$] est peu différente. Cela est confirmé également par une même loi de variation des intensités intégrées :

$$\int \varepsilon d\nu = A\rho^2 + B\rho^3,$$

et est en faveur d'un même processus de production des deux types de transitions.

Le terme $B\rho^3$ de l'expression de $\int \varepsilon d\nu$ pourrait être dû, d'une part, à un effet de covolume ou à des chocs triples, et, d'autre part, en ce qui concerne l'accroissement un peu plus rapide des ailes, à des effets d'environnements.

b) *Sur l'effet de température.* — A densité constante (entre 1 et 800 amagats), l'effet de température se traduit par une faible augmentation du coefficient d'extinction $\varepsilon_{\max}$ des maxima des bandes accompagnée d'un élargissement des profils.

L'augmentation plus rapide des ailes des bandes peut probablement être rapprochée d'une moins bonne définition de la fréquence émise, par suite de l'augmentation du nombre des chocs (comme $T^{1/2}$) et de la diminution en $T^{-1/2}$ de la durée de vie τ ⁽¹⁾ de la paire $(O_2)_2$ formée au moment du choc.

Les surfaces des bandes $\int \varepsilon d\nu$ varient à peu près linéairement avec T , ce qui peut être rapproché de l'augmentation de l'énergie cinétique des particules en fonction de la température.

c) *Sur l'effet des gaz étrangers.*

1°) *Transitions doubles simultanées.* — La figure 61b montre que, lorsqu'on ajoute environ 300 amagats d'argon ⁽²⁾ à 300 amagats d'oxygène, on obtient une augmentation du coefficient d'extinction $\varepsilon_{\max}$ au maximum des bandes de l'ordre de 20 à 50 %, selon les bandes.

Si, au lieu d'ajouter de l'argon, nous avons ajouté de l'oxygène, nous aurions obtenu, en passant de 300 à 600 amagats d'oxygène, une augmentation de $\varepsilon_{\max}$ de 300 à 400 %. Les résultats relatifs aux bandes 6 299, 5 773 et 4 770 Å sont groupés dans le tableau II.

(1) τ peut être représenté par une expression: $\tau = \delta \cdot \sqrt{\frac{\pi m}{kT}}$, ou δ est le diamètre de l'espace d'influence des molécules [161].

(2) La quantité d'argon ajoutée n'est qu'approximative du fait que nous avons évalué celle-ci d'après la variation de pression, ce qui n'est pas exact, mais la variation de $\varepsilon_{\max}$ en fonction de la quantité d'argon ajoutée étant faible, une telle évaluation est très suffisante pour l'obtention de l'ordre de grandeur de la variation de ε .

TABLEAU II

Gaz ajouté	quantité initiale d'oxygène · 300 amagats			
	300 am. d'argon		300 am. d'oxyg.	
% d'augmentation de $\varepsilon_{\max}$	6 299 Å	45 %	6 299 Å	380 %
	5 773 Å	20 %	5 773 Å	350 %
	4 770 Å	50 %	4 770 Å	380 %

L'augmentation constatée, en ajoutant de l'argon, semble à première vue en contradiction avec l'absence d'effet des gaz étrangers [161, 184] annoncée par les auteurs antérieurs. En réalité, cela tient probablement au fait que nous employons des densités gazeuses beaucoup plus fortes : une densité de 600 amagats représente en effet les trois-quarts de la densité relative de l'oxygène liquide. Avec une densité environ dix fois plus faible, nous trouverions également un effet (de 2 à 5 %) qui serait négligeable, parce que du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales.

Cet effet de l'argon comprimé sur la valeur de $\varepsilon_{\max}$ montre que ce sont généralement les rencontres $O_2 - O_2$ qui sont efficaces, et que les transitions étudiées entre 3 000 et 6 500 Å proviennent surtout des rencontres de deux molécules O_2 .

L'argon ajouté provoque un léger accroissement de $\varepsilon_{\max}$, c'est-à-dire du nombre de chocs efficaces $O_2 - O_2$ au lieu de le diminuer comme on pourrait s'y attendre. Cela tient sans doute à un effet d'environnement (certaines approches de deux molécules O_2 qui, normalement, ne seraient pas efficaces, pouvant le devenir par influence du champ des molécules proches) et sans doute également à une influence du covolume.

2°) *Transitions simples ($^3\Sigma - ^1\Sigma$).* — L'effet de l'azote comprimé sur ces bandes est du même ordre de grandeur que celui de l'argon sur les transitions doubles simultanées, peut-être même encore un peu faible. Or, nous savons que cette transition est simple, puisqu'elle se produit entre les deux niveaux connus $^3\Sigma$ et $^1\Sigma$ de la molécule O_2 . Que l'influence de la forte pression d'azote ajoutée soit faible, indique que, vraisemblablement, cette transition ne se produit également que lors des rencontres efficaces de deux molécules O_2 (molécules $(O_2)_2$), et que, généralement, les chocs entre atomes d'argon et molécules O_2 sont inefficaces pour produire la transition ($^3\Sigma - ^1\Sigma$).

3°) *Bandes triples.* — Nous n'avons pas effectué de mesure de l'effet des gaz étrangers sur ce groupe de bandes, et nous rappellerons seulement que, d'après les résultats de Salow [161], la pression d'un gaz étranger est beaucoup plus importante que sur les groupes de bandes considérés précédemment. $\varepsilon_{\max}$ varie proportionnellement à la densité du gaz

étranger, et il semble bien que les transitions aient lieu dans une seule molécule O_2 .

La formation de paires (O_2)₂ ne semble pas indispensable pour que ces transitions se produisent et l'influence des gaz étrangers montre que des chocs O_2 -A peuvent aussi être efficaces.

d) *Remarque sur le système de bandes triples ($^3\Delta_u - ^3\Sigma_g^-$) et le système de Herzberg ($^3\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$).* — Nous savons [157, 164 et 177] qu'à basse pression, jusqu'à quelques atmosphères, il existe dans le spectre de l'oxygène, entre 2 400 et 3 000 Å, un système de bandes attribuées aux transitions interdites $^3\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$. Le premier terme (0—0), celui de plus grande longueur d'onde des bandes de Herzberg, est situé vers 2 795 Å [177]. Au delà de quelques atmosphères, le système de bandes triples que nous avons étudié, attribué à des transitions $^3\Delta_u - ^3\Sigma_g^-$, se superpose au système des bandes de Herzberg, devient prépondérant et apparemment le remplace. Les composantes de plus grandes longueurs d'ondes des bandes triples correspondent à peu près aux longueurs d'ondes moyennes des bandes de Herzberg. Or, la première bande triple n'est pas le groupe (2 795, 2 784, 2 769 Å) correspondant à la bande (0—0) du système de Herzberg; il en existe à des longueurs d'ondes plus grandes et notamment à 2 855, 2 842, 2 832 Å et 2 924, 2 913, 2 904 Å. On peut se demander si, comme cela a déjà été suggéré, la correspondance des bandes dans les deux systèmes ne pourrait pas permettre une même numération pour ceux-ci.

D'autre part, du fait que, à —78 °C, une structure des bandes triples est visible encore vers 500 amagats (voir fig. 60) jusqu'à la bande triple (2 855, 2 842, 2 832 Å), il est possible de constater l'apparition de nouvelles bandes situées vers 2 795, 2 858 et 2 926 Å qui se superposent à leur tour à la composante de plus grande longueur d'onde des bandes triples correspondantes. A 750 amagats et —78 °C, la structure triple n'existe plus; seules les bandes 2 795, 2 858 et 2 926 Å sont observables. Il est vraisemblable que ces trois bandes, du domaine des très fortes densités d'oxygène gazeux, correspondent aux bandes du spectre de l'oxygène liquide (816 amagats) dont les longueurs d'onde sont très voisines.

Le fait que, lorsque la densité croît de 1 à 816 amagats, on passe successivement des bandes de Herzberg aux bandes triples, puis, aux très fortes densités, à des bandes analogues dans le gaz et le liquide, et que les termes se correspondent dans chaque système, permet de penser que l'origine de ces bandes pourrait être la même. Or, dans l'oxygène liquide, il a été montré récemment [188] que la première bande du système de transitions électroniques, existant dans cette région ultraviolette du spectre doit être la bande 3 060 Å. Les bandes 2 926, 2 858 et 2 795 Å, observées par nous dans l'oxygène fortement comprimé, correspondraient aux termes 2, 3 et 4 de ce système. La supposition faite antérieurement sur la correspondance entre les bandes à fortes et faibles pressions conduirait en outre à considérer

que la même numération puisse être valable, d'une part pour les bandes triples (système $^3\Delta_u - ^3\Sigma_g^-$): premier terme vers 3 060 Å, second à 2 924, 2 913, 2 904 Å, troisième à 2 855, 2 842, 2 832 Å..., et d'autre part pour le système de Herzberg ($^3\Sigma_u^+ - ^3\Sigma_g^-$), dont le terme (0—0), situé vers 2 795 Å, deviendrait le terme (4—0).

B. — OXYDE AZOTIQUE COMPRIMÉ

A la suite de travaux sur l'oxyde azotique liquide et gazeux, J. Mayence [199] soulève la question de l'attribution du spectre observé à des niveaux pouvant appartenir, soit à la molécule NO, soit à la molécule (NO)₂. Le problème qui se posait à nous était donc d'essayer de voir s'il existait dans le spectre de NO pur comprimé des systèmes de bandes diffuses comparables à ceux que nous venons d'étudier dans le spectre de O_2 comprimé. De telles transitions seraient induites ou renforcées par la pression et la température et, à partir de leur comportement, on verrait si on peut les attribuer à des transitions simples dans NO, à des transitions doubles simultanées dans les deux molécules NO du dimère (NO)₂ ou à des transitions spécifiques de la molécule (N_2O_2).

Nous nous sommes intéressé seulement au spectre visible de l'oxyde azotique NO fortement comprimé.

Si nos travaux ne parviennent pas à résoudre le problème posé, par suite d'une réaction de décomposition chimique gênant les observations, du moins seront-ils susceptibles d'apporter quelques éclaircissements dans les transformations qui peuvent se produire par associations et décompositions d'auto-oxydoréduction de l'oxyde azotique.

1) Travaux antérieurs

a) *A hautes pressions.* — Quelques observations visuelles ont été faites depuis un demi siècle sur NO comprimé, notamment par Briner, Wroczynski et Boubnoff [200 à 203] ainsi que par Bidermann et Rothen [204]. Ils condensent un peu de NO dans un tube capillaire et scellent le tube. Par réchauffement, ils constatent une vaporisation de NO suivie de l'apparition d'une phase liquide. Des expériences semblables sont effectuées, non en réchauffant la substance dans un tube scellé, mais à l'aide d'une machine de Cailletet, la pression dans les tubes variant de 50 à 700 atmosphères et la température de —80 à +300 °C; les résultats sont analogues: plus la pression est grande, plus la quantité de liquide est grande et il apparaît une coloration de la substance.

Après ouverture des tubes scellés, l'analyse chimique révèle la présence de N_2 , NO, N_2O , N_2O_3 et NO_2 . Diverses hypothèses sur la décomposition de NO, la formation de N_2O_3 , la dissolution de NO dans N_2O_3 , etc... sont données.

Un inconvénient de ces procédés d'analyse est l'ouverture des tubes qui fait varier la pression, et la composition du mélange avant analyse. D'autre part, ces auteurs n'étaient pas favorables aux idées de Olzewski [205] et Adventowki [206], présumant une formation de $(\text{NO})_2$.

Depuis, certains physicochimistes ont admis au contraire la probabilité d'existence de $(\text{NO})_2$ et la possibilité de passage, même quand les pressions ne sont pas très fortes, par cette forme dimérisée, avant qu'aient lieu les déplacements d'équilibres conduisant à N_2O , NO_2 , N_2O_3 , etc... [207].

b) *Etudes spectroscopiques sous basses pressions.* — Plus récemment, Vodar [208] et Mlle Mayence [199] ont étudié spectroscopiquement NO gazeux et liquide à basse pression. D'après leurs résultats, il semble que NO gazeux ne soit pas associé, bien que, cependant, la bande faible aperçue vers 2 000 Å puisse être attribuée, comme l'a suggéré Herzberg, à N_2O_2 . Par contre, dans le liquide, vers -160°C , sans être très affirmatifs, les auteurs attribuent de façon probable le minimum d'absorption, observé vers 4 600 Å, au dimère N_2O_2 qui serait en forte proportion dans les milieux condensés. Des expériences sur le pouvoir rotatoire magnétique et la susceptibilité magnétique, faites par d'autres auteurs, ainsi que l'étude de la phase solide aux rayons X sont également en faveur de l'existence du dimère en presque totalité dans les états condensés.

2. — Observations résultant de nos études sur le spectre visible de NO comprimé

Nous avons essayé de grouper les avantages des trois sortes de manipulations, faites par les auteurs antérieurs en partant de la phase gazeuse, en n'opérant pas à basse température et en étudiant spectroscopiquement le liquide obtenu sous pression [209].

a) *Préparation de l'oxyde azotique.* — La méthode employée est celle de Wourtzell et Schlatter et utilisée par Vodar [24]. Elle consiste à mélanger de l'acide sulfurique à 30 % avec du nitrite de sodium à 15 % ($3 \text{SO}_4 \text{H}_2 + 6 \text{NO}_2 \text{Na} \rightarrow 3 \text{SO}_4 \text{Na}_2 + 4 \text{NO} + 2 \text{NO}_3 \text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$). $\text{SO}_4 \text{Na}_2$ et $\text{NO}_3 \text{H}$ sont solubles dans l'eau. On effectue une première purification de NO par barbotage dans $\text{SO}_4 \text{H}_2$ concentré, puis dans KOH concentrée. Ensuite on procède à des purifications par distillation et sublimation. NO est conservé sous vide dans un réservoir en verre plongé dans l'azote liquide. Il est alors un solide craquelé blanc. En réchauffant légèrement le réservoir NO, se liquéfie; sous 4 cm d'épaisseur ce liquide est presque incolore, très légèrement bleuté.

b) *Appareillage et fonctionnement* (fig. 62).

1°) *L'ensemble hautes pressions* se compose :

— d'une cuve entièrement en acier inoxydable C de 2,5 cm de longueur intérieure, entourée de son bac de chauffage;

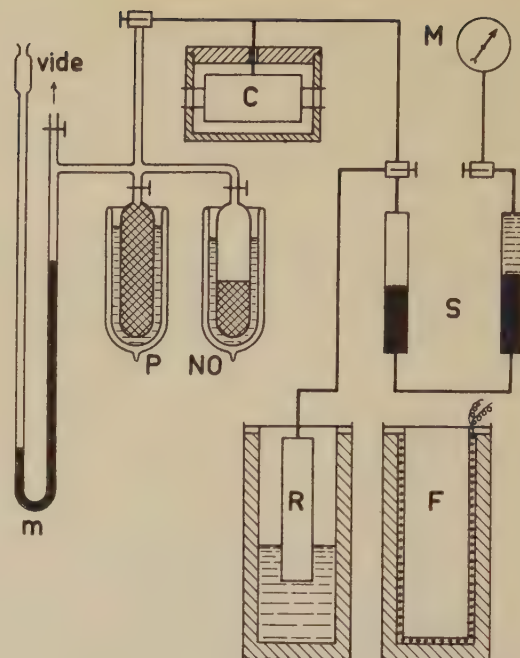


Fig. 62

— d'un réservoir de 100 cm³. également en acier inoxydable, avec bacs de chauffage et de refroidissement;

— d'un manomètre à huile M, séparé de NO par un siphon à mercure S, pour mesurer les pressions;

— de tubes et robinets en nickel et en acier inoxydable.

2°) *L'appareillage en verre* comprend :

— la réserve de NO solide;

— un piège à charbon P;

— un manomètre à mercure m.

3°) *Fonctionnement.* — On fait un bon vide dans l'ensemble de l'appareillage, puis on isole la pompe à vide et le piège à charbon. La partie inférieure de R est refroidie dans l'azote liquide. En réchauffant légèrement la réserve de NO, celui-ci distille lentement jusque dans le réservoir en acier R; par suite de la faible différence de pression entre les deux récipients, un bon remplissage de R nécessite environ six heures.

Par réchauffement de R, la pression s'élève rapidement dans la cuve de mesures du fait que le réservoir a un volume environ sept fois plus grand que celui de la cuve, des canalisations et du siphon réunis. Pendant tout le temps de la montée en pression, c'est-à-dire tout le temps où du gaz passe de R dans la cuve, R est à une température inférieure à celle de la cuve. Si des décompositions de NO devaient avoir lieu, elles se produiraient de préférence dans la cuve de mesures plutôt que dans le réservoir R (les tuyaux dont la voie est très petite et le siphon S qui se trouve en cul de sac ne sont pas à considérer).

c) *Nos observations sur les modifications du spectre du liquide obtenu sous pression.* — Elles sont

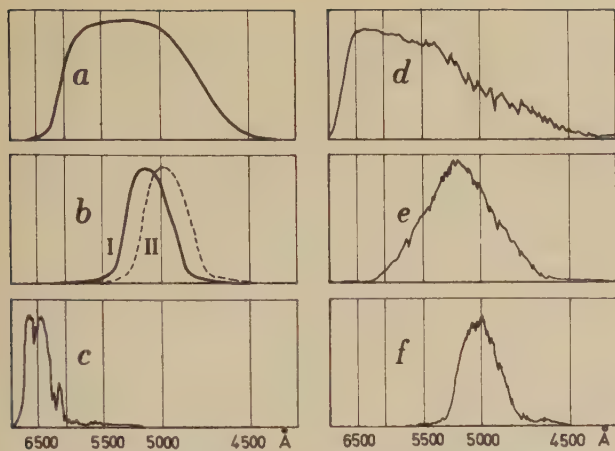


FIG. 63. — Evolution du minimum d'absorption du spectre de NO comprimé.

a : 780 atm 20 °C, b : 20 °C; I : 295 atm,
c : 170 °C, 250 atm, II : 160 atm,
d : 150 à 70 °C, 230 atm, e : 20 °C, 220 atm,
f : 5 °C, 180 atm.

schématisées figure 63, où nous avons représenté les zones de transmission de quelques spectres. L'échelle des longueurs d'onde est variable, car les spectres ont été pris avec un spectrographe à prisme. Pour obtenir des enregistrements comparables, il a fallu faire varier les temps de pose lors de la prise des spectres, et la sensibilité de l'enregistreur. La figure 63 n'a donc pas, en ordonnée, une valeur quantitative.

1°) Cuve de mesures à température ordinaire. — En réchauffant le réservoir R, la pression monte dans la cuve de mesures. Jusqu'à plusieurs centaines d'atmosphères (500 environ) on ne note qu'une légère augmentation de l'absorption en-dessous de 4100 Å. Ensuite, cette augmentation progresse vers les grandes longueurs d'onde en même temps que, du côté rouge, une absorption notable se développe rapidement. Vers 780 atmosphères, le spectre se réduit à une large bande transmise, s'étendant de 4800 à 6100 Å, et dont le maximum se situe vers 5350 Å (voir fig. 63 a).

Même en continuant à réchauffer le réservoir R, qui est encore à une température inférieure à 0 °C, la pression dans la cuve ne dépasse guère 800 atmosphères. Si l'élévation de la température de R a tendance à faire monter la pression, un autre facteur tend à la faire diminuer et, de fait, on assiste à une baisse de la pression, d'abord rapide (200 atmosphères en 10 minutes), puis de plus en plus lente. En même temps, on constate que le gaz de la cuve prend une teinte verdâtre, puis se transforme en un liquide vert dont la densité optique croît. La bande transmise occupe alors un domaine beaucoup plus restreint du spectre (fig. 63 b). Le minimum d'absorption se déplace très lentement vers le bleu, et semble se stabiliser vers 4930 Å au bout de quelques jours (profil en pointillé). La pression est alors de 100 à 180 atmosphères selon les expériences (remplissage plus ou moins complet du réservoir R).

2°) Variation du spectre avec la température de la cuve. — En élevant la température de la cuve jusque vers 170 °C, le minimum d'absorption se déplace rapidement vers les grandes longueurs d'onde, ainsi que le montre la figure 63 c, la couleur du liquide passant au jaune puis au rouge foncé. Dans cette bande transmise, on constate alors l'existence de bandes d'absorption plus étroites.

Au cours du refroidissement de la cuve, une diminution de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde (fig. 63 d) permet, en prenant plusieurs spectres à différentes températures, de repérer très approximativement les longueurs d'onde des principales bandes d'absorption se trouvant dans le spectre entre 6700 et 4300 Å. Celles-ci sont données dans le tableau III. Leur rapprochement avec les bandes de NO₂ citées par Gaydon et Pearse [210], entre 4000 et 5000 Å, montre que ce sont de toute évidence des bandes de NO₂.

TABEAU III

R (Å)	G et P (Å)	R (Å)	G et P (Å)
6 640		5 040	5 048
6 600		5 025	5 027
6 540		4 950	4 945
6 500		4 890	4 880
6 210		4 805	4 795
6 160		4 750	4 740
6 025		4 690	
5 930		4 650	
5 865		4 630	4 630
5 790		4 600	4 605
5 700		4 570	4 580
5 635		4 535	4 545
5 435		4 490	4 480
5 390		4 460	4 448
5 320		4 398	4 390
5 250		4 350	4 350
5 180			
5 090	5 095		

Comme nous pouvons le remarquer, il existe certaines différences entre les longueurs d'ondes données par Gaydon et Pearse (G et P) et les nôtres (R). Celles-ci sont dues aux difficultés de repérage de ces bandes dont les largeurs et les intensités sont très différentes.

La position du maximum des bandes du spectre visible de NO₂ ne varie donc pas de façon appréciable lorsqu'on passe des très faibles pressions (G et P) à quelques centaines d'atmosphères (R). Ce fait est analogue à celui constaté précédemment avec les bandes du spectre de l'oxygène comprimé.

La température se rapprochant de la normale (fig. 63 e), le domaine de transparence se réduit à nouveau en même temps que le minimum d'absorption

tend à revenir au même endroit qu'avant chauffage de la cuve (fig. 63 f). Il convient cependant de signaler que dans les spectres *e* et *f*, il subsiste des bandes de NO₂ qui n'existaient pas dans les spectres *a* et *b*.

d) *Décompression du contenu de la cuve.*

1°) *A température constante.* — Si on évacue lentement le contenu de la cuve, on constate que la pression d'équilibre qui était de 100 à 200 atmosphères (fonction de la quantité initiale de NO introduite dans l'appareillage) baisse et se stabilise selon la température de la salle entre 85 et 105 atmosphères. Au cours du départ de ce gaz, le ménisque du liquide vert foncé baisse régulièrement sans que l'on puisse constater d'ébullition importante, ce qui se produirait probablement si le liquide vert était constitué par un mélange de deux corps en proportions voisines et de points d'ébullition différents. La teinte verte du liquide demeure à peu près la même. La phase gazeuse qui est au-dessus est elle-même légèrement verdâtre.

Lorsque la phase liquide est disparue en presque totalité, la pression baisse de 90 atmosphères jusqu'au voisinage de 1 atmosphère (0,8 à 1 atmosphère selon la température de la pièce, que nous avons fait varier de 5 à 20 °C). C'est en effectuant le pompage de l'ensemble de l'appareillage avec une pompe à vide que nous nous sommes aperçu qu'il restait encore une quantité de gaz (NO₂) trop importante pour ne pas y être à l'état condensé; il restait donc dans la cuve (chauffée puis refroidie quand elle était pleine de liquide) une petite quantité d'un second liquide bouillant aux environs des pressions et températures de la salle : probablement du N₂O₄.

2°) *A 160 °C.* — Le contenu de la cuve est alors rouge foncé. Au fur et à mesure que le gaz s'échappe, la teinte s'éclaircit de plus en plus et la pression baisse régulièrement jusqu'à ce que la cuve soit vide. Nous n'avons pas vu apparaître de ménisque de séparation gaz-liquide. A la fin, il ne restait pas de phase liquide au fond de la cuve comme précédemment. C'est donc qu'à cette température tout le contenu de la cuve était à l'état gazeux.

3. — *Conclusions que l'on peut tirer quant à la nature des phénomènes observés et au comportement de NO sous pression*

a) *Rapprochement avec le spectre de NO liquide.* — Nos expériences n'ont pas pu apporter toutes les précisions souhaitables en ce qui concerne l'attribution du spectre de l'oxyde azotique à des transitions dans les molécules NO, (NO)₂ ou N₂O₂. Il n'a pas pu être fait beaucoup de spectres de NO gazeux fortement comprimé sans que des déplacements d'équilibres chimiques se produisent et transforment NO en d'autres oxydes d'azote. Nous avons cependant pu constater, sur les clichés pris lors des montées rapides en pression, entre 1 et 500 atmosphères (la transformation de NO n'étant pas instantanée), qu'il

n'apparaît pas dans le spectre visible de NO comprimé de bandes d'absorption comparables à celles du spectre visible de l'oxygène. L'augmentation d'intensité de telles bandes, quadratique avec la densité amagat de NO, aurait en effet dû les rendre visibles dans les conditions de nos expériences, alors que nous ne constatons une absorption notable qu'en même temps que se révèle une modification du milieu (association ou décomposition).

L'absorption de part et d'autre de la bande transmise (fig. 63 a), qui se manifeste entre 600 et 800 atmosphères, avant que l'on constate la formation d'une phase liquide, pourrait être due à dimérisation de NO en (NO)₂. Cela justifierait alors la grande ressemblance du spectre obtenu avec celui de NO liquide (NO)₂ obtenu par Vodar.

Lorsqu'il se forme une phase liquide dans la cuve (fig. 63 b), il est normal de croire, étant donné que nous opérons à des températures très supérieures à la température critique de NO, qu'il y a eu décomposition du corps initial. Cette décomposition se ferait à partir des molécules (NO)₂ formées sous fortes pressions. On sait en effet que la structure attribuée par Pauling [211] à NO, qui est une résonance entre les trois structures :



laisse prévoir une certaine facilité d'association en (NO)₂, et que de nombreux chimistes prétendent que toutes les réactions de décomposition de NO se font à partir de (NO)₂; ces phénomènes seraient seulement accrus par les hautes pressions.

b) *La phase liquide formée est probablement du N₂O₃.* — En vue de déterminer la composition du liquide vert contenu dans la cuve, nous allons tout d'abord procéder à une élimination simple parmi les produits susceptibles de se former à température ordinaire, par décompositions et associations, à partir de NO comprimé. N₂, O₂ et NO ne peuvent pas être liquides à température ordinaire. N₂O étant transparent dans le visible n'est pas le responsable de l'absorption de part et d'autre de la bande transmise, et n'aurait pas non plus une tension de vapeur de l'ordre de 100 atmosphères à température ordinaire (P critique = 71,7 kg/cm² et *t* critique ~ 36,5 °C). N₂O₄ liquide, nous l'avons vu, reste en petite quantité dans la cuve après la chute complète de la pression et ne représente qu'une très petite fraction de la phase liquide. N₂O₅ serait solide à la température ordinaire (*t*_f ~ 30 °C).

Le corps restant à considérer comme susceptible de constituer la majeure partie de la phase liquide et de produire les phénomènes spectraux observés est donc N₂O₃; NO₂, dont on repère les bandes dans une partie de spectres, ne constitue pas une grande partie de la phase liquide. Que le liquide soit surtout constitué par du N₂O₃ serait en accord à la fois avec certains auteurs antérieurs tels Von Berl et Winnacker [212] et avec les réactions normales de décomposition de NO comprimé :

- (1) $2(\text{NO})_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$,
- (2) $\text{NO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ et $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$,
- (3) $\text{N}_2\text{O}_4 + (\text{NO})_2 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_3$,
- (4) $(\text{NO})_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$.

Les pressions élevées favorisent les réactions produisant une grande diminution de volume. Les réactions (1), (2) et (3) seront donc facilitées, (3) étant prédominante sur (2) car il y a excès de NO.

Si N_2O_3 liquide à une teinte verte, présente un minimum d'absorption vers 4 600 Å et une forte absorption vers le rouge [208], on peut penser que NO s'est effectivement transformé, pour une très grande proportion, en N_2O_3 ; la pression de la phase gazeuse au-dessus du liquide qui est supérieure aux tensions de vapeur de N_2O , N_2O_4 et N_2O_3 serait en partie due à N_2 .

Lorsque l'on chauffe la cuve, il y aurait décomposition de N_2O_3 en NO_2 et NO. Une nouvelle fraction du NO libéré se transformerait en NO_2 et ainsi, après refroidissement et reformation du N_2O_3 , un peu de NO_2 en excès resterait à l'état de solution dans N_2O_3 , ce qui justifierait la présence des bandes de NO_2 dans le spectre, même après refroidissement.

Nos résultats sont encore insuffisants pour discuter de la formation de N_4O_6 entraînant des équilibres avec $(\text{NO})_2$ et NO_2 d'une part, N_2O_3 , NO_2 et NO d'autre part, au sein du mélange résultant de la décomposition, mais la formation de molécules N_4O_6 n'est pas impossible; elle a été suggérée déjà par plusieurs chimistes et apporterait peut être une solution aux observations de Vodar sur les divers oxydes d'azote [208].

CONCLUSION

Au cours de ce travail, comme nous l'avions annoncé au début, nous avons dû construire du matériel satisfaisant aux conditions de longueur, de variation de température et de résistance à la pression qui s'imposaient, en résolvant en outre certains problèmes techniques de manipulation des gaz sous pression, d'étanchéité, d'entrée de courant, de fragilité des matériaux employés... A notre connaissance, il ne semble pas y avoir eu, jusqu'à maintenant, d'autres travaux en spectroscopie d'absorption dans les gaz comprimés atteignant 6 000 atmosphères à 150 °C et 1 000 °C sous quelques centaines d'atmosphères.

L'étude de la déformation et du déplacement des raies spectrales peut permettre d'obtenir certains renseignements sur les forces intermoléculaires. Nos travaux apportent quelques résultats et mettent en évidence quelques phénomènes nouveaux dans un domaine de pression encore pratiquement inexploré, et prouvent l'insuffisance certaine des théories existantes aux fortes densités. Les observations de renversement de sens de déplacement des raies lorsque la

pression croît seront peut être utiles pour étudier l'influence des forces répulsives et les causes de différence de comportement des composantes d'un même doublet. Nos résultats sur le comportement des bandes « satellites » : déplacement avec changement de sens, accroissement d'intensité, apparition d'une bande « satellite » supplémentaire aux très fortes pressions, devraient pouvoir contribuer à l'orientation des travaux théoriques susceptibles d'interpréter les phénomènes observés.

En ce qui concerne nos travaux sur l'oxygène comprimé, expérimentaux également, ils apportent quelques données nouvelles en fonction de la température et des très hautes pressions, et permettent des rapprochements avec les résultats connus sur le spectre du liquide. La confrontation de nos travaux avec des études détaillées de l'effet des gaz étrangers sur le spectre de l'oxygène, actuellement en cours et non encore publiées, permettront sans doute de plus amples conclusions. Dès maintenant, cependant, il semble résulter de nos observations que l'interprétation de l'existence des transitions simples et doubles simultanées et de leur comportement sous pression est plus complexe qu'elle n'était tout d'abord apparue à faible pression aux auteurs antérieurs.

Nous devons rappeler ici que le présent travail se rapporte à notre thèse, soutenue à la Faculté des Sciences de Paris le 19 juin 1958. Le lecteur trouvera d'importants compléments, surtout sur les bandes satellites et les perturbations de raies spectrales, dans des publications plus récentes et notamment les suivantes :

- KLEIN L. — Thèse, Yale University, U.S.A., 1958.
 X^e Congrès de Spectroscopie de l'U.R.S.S., Lvov 1956 (publié en 1958).
 CH'EN S. Y. et SMITH A. — *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1958, **3** (8), 417.
 MICHELS A., DE KLUIVER H. et MIDDELKOOP D. — *Physica*, 1958, **24**, 543.
 STRIJLAND J. C. et NANASSY A. J. — *Physica*, 1958, **24**, 935.
 MICHELS A., DE KLUIVER H. et MIDDELKOOP D. — *Physica*, 1959, **25**, 149.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DARMOIS E. — *Thermodynamique Statique*, Paris 1949.
- [2] ROBIN S. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 145 et 501; 1952, **49**, 1.
- [3] NEWITT. — *High Pressure Plant and Fluids at High Pressure*, Oxford 1940.
- [4] POULTER T. C. — *Phys. Rev.*, 1930, **35**, 297.
- [5] COLLINS J. R. — *Phys. Rev.*, 1930, **36**, 305.
- [6] ROBIN J. et ROBIN S. — *J. Phys. Rad.*, à paraître.

- [7] COULON R., ROBIN J. et VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, à paraître.
- [8] ROBIN J. et VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 500.
- [9] BRIDGMAN P. W. — *The Physics of High Pressure*, London 1931.
- [10] BRIDGMAN P. W. — *Proc. Am. Acad.*, 1934, **70**, 16.
- [11] EPAIN R. — *La Métallurgie*, 1958, **1**, 15.
- [12] ROBIN J. et ROBIN S. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 499.
- [13] BIRCH F. — *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 641.
- [14] BIRCH F. — *Rev. Sci. Inst.*, 1939, **10**, 137.
- [15] YODER S. — *Trans. Am. Geoph.*, 1950, **31**, 827.
- [16] STOLIAROV, IPATIEV et THEODOROVITCH. — *J. Fiz. Khim. S.S.S.R.*, 1950, **24**, 166.
- [17] KALACHNIKOV I. et VERECHAGUIN L. — *J. Tekn. Fiz. S.S.S.R.*, 1956, **26**, 1802.
- [18] VERECHAGUIN L. et KALACHNIKOV I. — *J. Tekn. Fiz. S.S.S.R.*, 1955, **25**, 1508.
- [19] SAUREL J. — Thèse, Paris 1958.
- [20] JOHANNIN P. — Thèse, Paris 1958.
- [21] LAZARRE F. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 213.
- [22] VERECHAGUIN L. et KALACHNIKOV I. — *Dok. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1954, **99**, 745.
- [23] TREHIN R. — *Ann. Phys.*, 1936, **5**, 445.
- [24] VODAR B. — Thèse, Paris 1944.
- [25] BRIDGMAN P. W. — *Proc. Am. Acad.*, 1923, **59**, 173.
- [26] MICHELS A., WIJCKER H. et WIJCKER H. — *Physica*, 1949, **15**, 627.
- [27] BEATTIE J. et BRIDGEMAN O. — *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, 1928, **63**, 229.
- [28] LECOCQ A. — Communication personnelle.
- [29] BARTLETT E., CUPPLES H. et TREMEARNE T. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 1275.
- [30] MICHELS A., WOUTERS et DE BOER. — *Pub. Inst. Van der Waals*, 1934, n° 37; et 1936, n° 51.
- [31] BENEDICT J. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2224 et 2233.
- [32] AMAGAT. — *Ann. Chim. et Phys.*, 1893, **29**, 68 et 505.
- [33] MICHELS A. et GOUDEKET M. — *Physica*, 1941, **8**, 347.
- [34] WIEBE R., GADDY et HENSE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1721.
- [35] MICHELS A. et WOUTERS. — *Physica*, 1941, **8**, 923.
- [36] WEISSKOPF V. — *Phys. Z.*, 1933, **34**, 1.
- [37] MARGENAU H. et WATSON W. — *Rev. Mod. Phys.*, 1936, **8**, 22.
- [38] SCHULZ P. — *Phys. Z.*, 1938, **39**, 412.
- [39] FINKELNBURG W. — *Kontinuierliche Spektren*, Berlin 1938.
- [40] BUDINI P. — *Nuovo Cimento*, 1939, **16**, 86.
- [41] UNSÖLD A. — *Vjschr. Astron. Ges.*, 1943, **78**, 213.
- [42] SOBELMAN I. — *Uspekhi Fiz. Nauk S.S.S.R.*, 1954, **14**, 551.
- [43] ROBIN S. et ROBIN Si. — *J. Phys. Rad.*, 1956, **17**, 143.
- [44] CH'EN S. et TAKEO M. — *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 20.
- [45] DITCHBURN R. — *Light*, Londres, 1953.
- [46] FURSOW W. et WLISSOW A. — *Phys. Z. Sowjet*, 1936, **10**, 378.
- [47] DARMOIS E. — *L'état liquide de la matière*, Paris 1953.
- [48] MOTT N. et SNEDDON I. — *Wave Mechanics and its Applications*, Oxford 1946.
- [49] MARGENAU H. — *R. Mod. Phys.*, 1939, **11**, 1.
- [50] LORENTZ H. — *Proc. Amst. Acad.*, 1906, **8**, 591.
- [51] LENZ W. — *Z. Phys.*, 1924, **25**, 299.
- [52] KALLMANN H. et LONDON F. — *Z. Phys. Chem.*, 1929, **B 2**, 207.
- [53] LINDHOLM E. — Thèse, Uppsala 1942.
- [54] WEISSKOPF V. — *Z. Phys.*, 1932, **75**, 287.
- [55] KUHN H. — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 987.
- [56] BURKHARDT G. — *Z. Phys.*, 1940, **115**, 592.
- [57] LENZ W. — *Z. Phys.*, 1933, **80**, 423.
- [58] LINDHOLM E. — *Arkiv. Mat. Astr. Fys.*, 1945, **A 32**, 1.
- [59] FOLEY H. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616.
- [60] ANDERSON P. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647; 1950, **80**, 511.
- [61] KUHN H. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, **A 158**, 212 et 230.
- [62] KUHN H. et LONDON F. — *Phil. Mag.*, 1934, **18**, 983.
- [63] MARGENAU H. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 755.
- [64] HULL G. — *Phys. Rev.*, 1936, **50**, 1148.
- [65] MANDELSTAM L. et SOBOLEV N. N. — *J. Eksp. Fiz. S.S.S.R.*, 1950, **20**, 323.
- [66] UNSÖLD A. — Recueil d'articles S.S.S.R. I.L., 1951, **7**.
- [67] MARGENAU H. — *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 156.
- [68] HOLSTEIN T. — *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 744.
- [69] PLASS N. et WARNER D. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 138.
- [70] FERMI E. — *Nuovo Cimento*, 1934, **11**, 157.
- [71] FIRSOV O. — *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1949, **61**, 357.
- [72] FIRSOV O. — *Z. Eksp. Theor. Fiz. S.S.S.R.*, 1951, **21**, 627 et 634.
- [73] JABLONSKI A. — *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 78.
- [74] VAN VLECK J. et WEISSKOPF I. — *Rev. Mod. Phys.*, 1945, **17**, 227.
- [75] VAN VLECK J. et MARGENAU H. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1211.
- [76] TAKEO M. et CH'EN S. — *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 420.
- [77] BRENE. — *Rev. Mod. Phys.*, 1957, **29**, 94.
- [78] HUMPHREYS W. et MOHLER J. — *J. Astrophys.*, 1896, **3**, 114.
- [79] MARGENAU H. et WATSON W. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 92.
- [80] KLEMAN B. et LINDHOLM E. — *Arkiv. Mat. Astr. Och. Fys.*, 1946, **32 B**, 1.
- [81] MINKOWSKI R. — *Z. Phys.*, 1929, **55**, 16.
- [82] WATSON W. et MARGENAU H. — *Phys. Rev.*, 1933, **44**, 748.
- [83] HULL G. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 572.
- [84] FÜCHTBAUER C. et GOSSLER F. — *Z. Phys.*, 1934, **87**, 89.
- [85] FÜCHTBAUER C. et HOFFMANN W. — *Phys. Z.*, 1913, **14**, 1168.
- [86] CH'EN S. — *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 1470.
- [87] FÜCHTBAUER C., JOOS G. et DINKELACKER O. — *Ann. der Phys.*, 1923, **71**, 204.
- [88] RÜMKORF H. — *Ann. der Phys.*, 1938, **33**, 21.
- [89] KUSHNIKOV J. — *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1954, **18**, 252.
- [90] ROBIN Si. et ROBIN S. — *J. Phys. Rad.*, 1957, **18**, 411.
- [91] TOMISER J. — *Acta Phys. Austr.*, 1953, **8**, 198; 1954, **8**, 276.
- [92] TOMISER J. — *Acta Phys. Austr.*, 1954, **8**, 323.

- [93] CH'EN S. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 884.
- [94] TOMISER J. — *Acta Phys. Austr.*, 1954, **9**, 18.
- [95] GREGORY C. — *Phys. Rev.*, 1942, **61**, 465.
- [96] ROBIN Si. et ROBIN S. — *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **244**, 2375.
- [97] JACKSON C. — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, 1936, **A 236**, 1.
- [98] KREFFT H. et ROMPE R. — *Z. Phys.*, 1932, **73**, 681.
- [99] CLAYTON et CH'EN S. — *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 68.
- [100] PETERMANN. — *Z. Phys.*, 1933, **87**, 96.
- [101] NY T. Z. et CH'EN S. — *Phys. Rev.*, 1937, **52**, 1158.
- [102] OLDENBERG O. — *Z. Phys.*, 1929, **55**, 1.
- [103] PRESTON W. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 238.
- [104] ROBIN Si. et ROBIN S. — *Rev. Opt.*, 1958, **37**, 161.
- [105] ROBIN S., ROBIN J. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **232**, 1754.
- [106] MICHELS A. et DE KLUIVER H. — *Physica*, 1956, **22**, 919.
- [107] MICHELS A. et DE KLUIVER H. — *Physica*, 1957, **23**, 1131.
- [108] GALT J. et WELSH H. — *Canad. J. Phys.*, 1957, **35**, 98 et 114.
- [109] ROBIN J. — Diplôme d'Etudes Supérieures, Paris, 1953.
- [110] CH'EN et JEFIMENKO O. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 256.
- [111] JEFIMENKO O. et CH'EN S. — *J. Chem. Phys.*, 1957, **26**, 913.
- [112] ROBIN J. — *J. Phys. Rad.*, 1957, **18**, 639.
- [113] ROBIN J. et ROBIN S. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 1019.
- [114] FÜCHTBAUER C., SCHULTZ P. et BRANDT A. — *Z. Phys.*, 1934, **90**, 403.
- [115] NY T. Z. et CH'EN S. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 567.
- [116] MARGENAU H. — *Phys. Rev.*, 1932, **40**, 387.
- [117] ROBIN J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 1491.
- [118] ROBIN J. et ROBIN S. — *C. R. Acad. Sci.*, 1951, **233**, 928.
- [119] OLDENBERG O. — *Z. Phys.*, 1928, **47**, 184.
- [120] ROBIN J. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 2330.
- [121] ROBIN S. et ROMAND J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1950, **231**, 1455.
- [122] BERGEON R. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 2507.
- [123] BERGEON R. — Thèse, Paris 1958.
- [124] BERGEON R., ROBIN S. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 360.
- [125] BERGEON R. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 172.
- [126] AULUCK F. et KOTHARI D. — *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 1946, **41**, 175.
- [127] MICHELS A., DE BOER et BIJL. — *Physica*, 1937, **4**, 98.
- [128] SELDAM. — Thèse, Utrecht 1953.
- [129] JANSSEN L. et MAZUR P. — *Physica*, 1955, **21**, 193 et 208.
- [130] ORTHMAN W. — *Ann. der Phys.*, 1925, **78**, 609.
- [131] HORODNICZY H. et JABLONSKI A. — *Nature*, 1939, **144**, 594.
- [132] GORODNICHUS G. — *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1954, **18**, 255.
- [133] CH'EN S. — Colloque C.N.R.S., Paris, juillet 1957.
- [134] MARGENAU H. et KLEIN L. — Colloque C.N.R.S., Paris, juillet 1957.
- [135] TA YOU WU. — *Chinese J. Phys.*, 1945, **6**, 17.
- [136] ROBIN J., ROBIN S., BERGEON R. et VODAR B. — Colloque C.N.R.S., Paris, juillet 1957.
- [137] VODAR B. — Comm. at the Conference on Molecular Spectroscopy British Petroleum, London, 1958.
- [138] COULON R., GALATRY L., ROBIN J. et VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1955, **16**, 728.
- [139] COULON R., GALATRY L., ROBIN J. et VODAR B. — *Disc. Farad. Soc.*, Glasgow, 1956.
- [140] COULON R., ROBIN J. et VODAR B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 956.
- [141] JANSSEN J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1885, **101**, 642.
- [142] JANSSEN J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1886, **102**, 1352.
- [143] JANSSEN J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1888, **106**, 1118.
- [144] JANSSEN J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1889, **108**, 1035.
- [145] EGOROFF M. — *C. R. Acad. Sci.*, 1885, **101**, 1143.
- [146] WARBURG E. — *Sitzungsb. Preus. Akad. Wiss.*, 1914, 832.
- [147] WARBURG E. — *Sitzungsb. Preus. Akad. Wiss.*, 1915, 230.
- [148] BAUR E. — *Handbuch d. angewandt Physikal Chemie*, 1907, Bd 6, 98.
- [149] OLZEWSKI. — *Ann. der Phys. und Chem.*, 1888, **33**, 570.
- [150] LIVEING G. D. et DEWAR J. — *Phil. Mag.*, 1888, **26**, 286.
- [151] LIVEING G. D. et DEWAR J. — *Proc. Roy. Soc.*, 1890, **46**, 222.
- [152] LIVEING G. D. et DEWAR J. — *Phil. Mag.*, 1892, **34**, 205.
- [153] SHAVER. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 1921, **15**, 7.
- [154] MAC LENNAN J. C., SMITH H. D. et WILHELM O. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 1930, **24**, 65.
- [155] LEWIS G. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 2027.
- [156] ELLIS J. W. et KNESER H. O. — *Z. Phys.*, 1933, **86**, 583.
- [157] FINKELNBURG W. et STEINER W. — *Z. Phys.*, 1932, **79**, 69.
- [158] FINKELNBURG W. — *Z. Phys.*, 1934, **90**, 1.
- [159] WULF O. R. — *Proc. Nat. Acad.*, 1928, **14**, 609 et 694.
- [160] SALOW H. et STEINER W. — *Nature*, 1934, **134**, 463.
- [161] SALOW H. — Dissertation, Berlin, 1935.
- [162] SALOW H. et STEINER W. — *Z. Phys.*, 1936, **99**, 137.
- [163] GUILLIEN R. — Thèse, Paris, 1937.
- [164] HERMAN L. — Thèse, Paris, 1939.
- [165] HERZBERG G. — *Die Naturwissenschaften*, 1932, **19**, 577.
- [166] PRIKHOTKO A. — *Phys. Z. Sovjetunion*, 1937, **11**, 465.
- [167] PRIKHOTKO A., RUHEMANN M. et FEDERITENKO. — *Phys. Z. Sovjetunion*, 1935, **7**, 410.
- [168] PRIKHOTKO A. et RUHEMANN M. — *Phys. Z. Sovjetunion*, 1935, **8**, 298.
- [169] HEILPERN W. — *Helv. Phys. Acta*, 1946, **19**, 245.
- [170] HEILPERN W. — *Helv. Phys. Acta*, 1949, **22**, 105.
- [171] HEILPERN W. — *Helv. Phys. Acta*, 1952, **25**, 753.
- [172] HERZOG A. et WIELAND K. — *Helv. Phys. Acta*, 1950, **23**, 432.
- [173] BRIK P. et HERZBERG G. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 2240.
- [174] HERZBERG G. — *Astrophys. J.*, 1947, **105**, 353.
- [175] HERZBERG G. — *Trans. Roy. Soc. Can.*, 1952, **XLVI S 3**, 1.
- [176] HERZBERG G. — *Can. J. Phys.*, 1952, **30**, 185.
- [177] HERZBERG G. — *Can. J. Phys.*, 1953, **31**, 657; 1954, **32**, 109.

- [178] SMITH A. et JOHNSTON H. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1972.
- [179] WELSH H., CRAWFORD M., MAC DONALD J. et CHISHOLM D. — *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 1264.
- [180] FEAST M. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, A **62**, 114.
- [181] SHIMAZU M. — *Science of Light*, 1953, **2**, 95, 1955, **3**, 129.
- [182] PILLOW M. — *Proc. Phys. Soc.*, 1954, A **67**, 847.
- [183] SCHLAPP R. — *Phys. Rev.*, 1937, **51**, 342.
- [184] FAHRENFORT. — Dissertation, Amsterdam, 1956.
- [185] KETELAAR J. — *Nuovo Cimento*, 1955, **2**, 763.
- [186] DIANOV-KLOKOV V. I. — *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1955, **105**, 290.
- [187] DIANOV-KLOKOV V. I. — *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1955, **105**, 504.
- [188] DIANOV-KLOKOV V. I. — *Optika i Spekt. S.S.S.R.*, 1956, **1**, 650 et 862; 1958, **4**, 448.
- [189] CHO C., ALLIN E. et WELSH H. — *J. Chem. Phys.*, 1956, **25**, 371; *Spectrochim. Acta*, 1956, **8**, 298.
- [190] COULON R., OKSENGORN B., ROBIN S. et VODAR B. — *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 63.
- [191] HERZBERG G. — *Molecular Spectra and Molecular Structure*, T. 1 : Spectra of Diatomic Molecules, New York, 1950.
- [192] ROBIN J., DESMARET M. et UBELMANN F. — *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **243**, 1750.
- [193] ROBIN J. et ROBIN S. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 792.
- [194] ROBIN J. et ROBIN S. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 2393.
- [195] ROBIN J. et ROBIN S. — *J. Phys. Rad.*, 1954, **15**, 331.
- [196] ROBIN J. — Colloque C.N.R.S., Paris, juillet 1957.
- [197] ROBIN J. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 1530.
- [198] CIECHOMSKI L. — Thèse, Fribourg, 1910.
- [199] MAYENCE J. — Thèse, Paris, 1950.
- [200] BRINER E. et BOUBNOFF N. — *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **156**, 228.
- [201] BRINER E. et BOUBNOFF N. — *J. Chim. Phys.*, 1913, **11**, 597.
- [202] BRINER E. et WROCZYNSKI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1909, **148**, 1518.
- [203] BRINER E. et WROCZYNSKI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1909, **149**, 1372.
- [204] BIDERMAN H. et ROTHEN A. — *J. Chim. Phys.*, 1926, **23**, 157.
- [205] OLZEWSKI. — *C. R. Acad. Sci.*, 1885, **100**, 940.
- [206] ADVENTOVSKY. — *Bull. Akad. Cracovie*, 1909, 742.
- [207] PASCAL P. — *Traité de Chimie*, 1955, T. 10.
- [208] VODAR B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1937, **204**, 1467.
- [209] GRANIER-MAYENCE J., ROBIN J. et ROBIN S. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1011.
- [210] GAYDON R. et PEARSE A. — *Identification of Molecular Spectra*, London, 1950.
- [211] PAULING L. — *Nature of the Chemical Bond*, London, 1948.
- [212] VON BERL et WINNACKER M. — *Z. Anorg. Chem.*, 1933, **212**, 113.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

**Influence de la pression sur la résistivité
de quelques corps semi-conducteurs**

Vu et approuvé :

Paris, le 14 juin 1958

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
J. PERES

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS
JEAN SARRAILH

